
CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN FÜR DAS ALTERUNGSVERHALTEN VON $\text{O}_2, \text{Pt}|\text{YSZ}$ -ELEKTRODEN FÜR GASSENSOREN

Dem Bereich Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden vorgelegte

Dissertation

von

Elke Flegel

geb. am 30. Mai 1989 in Stuttgart

1. Gutachter: Prof. Dr. U. Guth

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Fritze

eingereicht am 16. April 2019

Tag der mündlichen Prüfung:

25. Oktober 2019

“Ein wichtiger Aspekt lebender Systeme ist die ihnen innewohnende Dynamik. Ihre Formen sind keine starren Strukturen, sondern sind flexibel und erwachsen aus den den Systemen zugrunde liegenden Prozessen. [...] Jede Struktur wird als Manifestation von Systemprozessen erkannt.“

Fritjof Capra
in 'Das Tao der Physik'

INHALTSVERZEICHNIS

SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	ix
1 EINLEITUNG	1
2 THEORIE	5
2.1 Funktionsweise von Lambdasonden	5
2.2 Elektroden im Gleichgewicht	6
2.3 Elektroden im Nicht-Gleichgewicht	7
2.4 Elektrodenprozesse an O ₂ ,Pt YSZ-Elektroden	9
2.5 Alterung von O ₂ ,Pt YSZ-Elektroden	14
2.6 Elektrochemische Charakterisierungsmethoden	15
2.6.1 Impedanzspektroskopie	15
2.6.2 Cyclovoltammetrie	17
3 EXPERIMENTE	21
3.1 Untersuchte Proben	21
3.1.1 Modellelektroden	21
3.1.2 Lambdasonden vor und nach Motorprüfstandsbetrieb	23
3.1.3 Lambdasonden nach Straßenverkehrsbetrieb	24
3.2 Methoden	24
3.2.1 Bildgebende Verfahren	24
3.2.2 Elektrochemie an Festelektrolytelektroden	26
3.2.3 Elektrochemie an Flüssigelektrolytelektroden	28
3.2.4 Silicium-Vergiftung	29
3.2.5 Motordauerlauf	30
4 ERGEBNISSE I - MODELLELEKTRODEN	33
4.1 Bildgebende Verfahren	33
4.1.1 Quantitative Gefügeanalyse	33
4.1.2 REM	34

4.1.3	Feststellung der Alterung mit Bildgebenden Verfahren	38
4.2	Impedanzspektroskopie	39
4.2.1	Typische Charakteristika der Spektren	39
4.2.2	Detektion der Alterung mit EIS	50
4.2.3	Bewertung und Aussagekraft der EIS im Hinblick auf Alterungs- mechanismen	57
4.3	Cyclovoltammetrie an Festelektrolyt-Elektroden	59
4.3.1	Cyclovoltammetrie bei 450 °C	59
4.3.2	Cyclovoltammetrie über 650 °C	61
4.3.3	Bewertung und Aussagekraft der Cyclovoltammetrie im Hinblick auf Alterungsmechanismen	70
4.4	Cyclovoltammetrie in wässrigem Elektrolyten	71
4.4.1	Typische Charakteristika der Deckschichtdiagramme	71
4.4.2	Abbildung der Alterung in den Deckschichtdiagrammen	73
4.4.3	Bewertung und Aussagekraft der Methode im Hinblick auf Alte- rungsmechanismen	77
4.5	Chronoamperometrie	79
4.5.1	Kapazitätsbestimmung aus Chronoamperometrie	79
4.5.2	Alterung in H ₂ O-haltiger Atmosphäre	82
4.5.3	Bewertung und Aussagekraft chronoamperometrischer Messun- gen im Hinblick auf Alterungsmechanismen	88
5	METHODENBEWERTUNG	89
6	ERGEBNISSE II - LAMBDASONDEN	93
6.1	Standard-Verfahren	93
6.1.1	Statische Lambdakennlinie	93
6.1.2	Dynamisches Regelverhalten	95
6.2	Untersuchung von Realsonden mit bildgebenden und elektrochemischen Verfahren	98
6.2.1	REM	100
6.2.2	Impedanzspektroskopie	102
6.2.3	Cyclovoltammetrie Festelektrolyt	117
6.2.4	Cyclovoltammetrie an Sensorelementen in wässrigem Elektrolyten	122
6.2.5	Chronoamperometrie	126
7	ZUSAMMENFASSUNG	133
	LITERATURVERZEICHNIS	137

TABELLENVERZEICHNIS	147
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	149
DANKSAGUNG	157
ERKLÄRUNG	159

SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

α	Durchtrittsfaktor
δ	Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht
ε_{O_2}	Parameter, der das Lennard-Jones-Potential von O_2 beschreibt
ε_{N_2}	Parameter, der das Lennard-Jones-Potential von N_2 beschreibt
η	Überspannung
η_{CT}	Durchtrittsüberspannung
η_{Diff}	Diffusionsüberspannung
θ	Oberflächenbedeckung
λ	Luftmassenverhältnis, Luftzahl
λ_{dyn}	Luftmassenverhältnis des eingeregelter Gasgemischs bei dynamischer Selbstregelung der Sonde
λ_{stat}	Luftmassenverhältnis bei $U_N = 450\text{ mV}$ in der statischen Lambdakennlinie
ν	stöchiometrische Koeffizienten
ν_{CL}	Regelfrequenz einer Lambdasonde (CL = closed loop)
σ_{O_2}	Kollisionsdurchmesser des Sauerstoffmoleküls
σ_{N_2}	Kollisionsdurchmesser des Stickstoffmoleküls
τ_{RC}	Zeitkonstante eines RC-Glieds
ϕ	Phasenverschiebung
ω	Kreisfrequenz
ω_{max}	Kreisfrequenz bei maximalem Z_{Im}
Ω	Kollisionsintegral
a	Aktivität in mol/l
A	Querschnitt des Gasdiffusionskanals
A_{El}	Elektrodenfläche (gesintert)
$A_{Pt,QGA}$	Platinoberfläche aus Quantitativer Gefügeanalyse
$A_{YSZ,QGA}$	YSZ-Oberfläche aus Quantitativer Gefügeanalyse

A_{CV}	Aus der Cyclovoltammetrie in H_2SO_4 bestimmte Elektrodenoberfläche
c	Konzentration der Spezies im Elektrolyten
c_{El}	Konzentration der Spezies an der Elektrode
C	Kapazität
C_{dl}	Doppelschichtkapazität Pt YSZ
d	Durchmesser des Gasdiffusionskanals
D	Diffusionskoeffizient
D_{O_2}	Diffusionskoeffizient von Sauerstoff im Gasgemisch
E	Halbzellpotential
E^0	Standardzellpotential
E_A	Aktivierungsenergie
$E_{A,ad}$	Aktivierungsenergie der Adsorption
$E_{A,Diff}$	Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion
$E_{A,S}$	gemeinsame Aktivierungsenergie der Oberflächenprozesse Adsorption und Oberflächendiffusion
F	Faradaykonstante
$\Delta_R G$	Freie Reaktionsenthalpie
$\Delta_R G^0$	Freie Standardreaktionsenthalpie
ΔH_{ad}	Adsorptionsenthalpie von O_2 auf Pt
I	Strom
I_{Grenz}	Grenzstrom
$I_{Grenz,GPD}$	Grenzstrom der Gasphasendiffusion
$I_{Grenz,KD}$	Grenzstrom der Knudsendiffusion
I_{max}	Peakstrom in der Cyclovoltammetrie
I_P	Pumpstrom
j	Stromdichte
j_0	Austauschstromdichte
j_a	anodische Austauschstromdichte
j_k	kathodische Austauschstromdichte
j_{max}	Grenzstromdichte
k	Boltzmannkonstante
k_a	Geschwindigkeitskonstante der anodischen Reaktion
k_k	Geschwindigkeitskonstante der kathodischen Reaktion
k_{ads}	Geschwindigkeitskonstante der Adsorption
k_{des}	Geschwindigkeitskonstante der Desorption
K_{ad}	Gleichgewichtskonstante der Adsorption
l	Länge des Gasdiffusionskanals
m_{Luft}	Masse der bei der Verbrennung verfügbaren Luft

$m_{Luft, stoech.}$	Masse der für die Verbrennung stöchiometrisch benötigten Luft
M_{O_2}	molekulare Masse von Sauerstoff
M_{N_2}	molekulare Masse von Stickstoff
n	Reaktionsordnung
O_{ad}	adsorbiertes Sauerstoffatom
O_O^\times	Sauerstoff auf regulärem Gitterplatz
p	Druck
$p(O_2)$	Sauerstoffpartialdruck
$p_{max}(O_2)$	Sauerstoffpartialdruck bei minimalem Widerstand der Elektrode
p_{CPE}	Fitparameter eines CPE-Glieds
Q	elektrische Ladung
R	allgemeine Gaskonstante
R_0	Widerstand bei $U = 0$ im Cyclovoltammogramm
R_{CT}	Durchtrittswiderstand
R_{El}	Elektrodenwiderstand
R_{GB}	YSZ-Korngrenzwiderstand
R_G	YSZ-Kornwiderstand
R_i	Zuleitungs- und Elektrolytwiderstand
R_P	Polarisationswiderstand
R_S	Oberflächenwiderstand
R_{YSZ}	Elektrolytwiderstand
t	Zeit
t_H	Haltezeit an einem Haltepunkt in der Cyclovoltammetrie
t_{rl}	Umschlagzeit einer Lambdasonde von fett (rich) auf mager (lean)
t_{lr}	Umschlagzeit einer Lambdasonde von mager (lean) auf fett (rich)
T	Temperatur
T_{Co}	obere Grenztemperatur der Colimitierung
T_{CPE}	Fitparameter eines CPE-Glieds
U	Spannung
U_a	messbare Spannung in der Betriebselektronik einer amperometrischen Lambdasonde
U_{AC}	Amplitude der Wechselspannung bei EIS
U_{DC}	Gleichspannung
U_{El}	Spannungsabfall an einer Elektrode
U_H	Spannung an einem Haltepunkt in der Cyclovoltammetrie
U_L	Spannung einer Sprungsonde in magerem (lean) Gasgemisch mit $\lambda = 1.03$
U_{max}	Peakpotential in der Cyclovoltammetrie

U_N	Nernstspannung
U_R	Spannung einer Sprungsonde in fettem (rich) Gasgemisch mit $\lambda = 0.97$
v_{Scan}	Scanrate in der Cyclovoltammetrie
V_{ad}	freier Adsorptionsplatz auf der Pt-Oberfläche
$V_{O^{\bullet\bullet}}$	Sauerstoffleerstelle
x_{O_2}	Molenbruch von Sauerstoff
Y_{Zr}'	Yttrium auf Zirkonium-Gitterplatz
z	Anzahl der in der Reaktion übertragenen Elektronen
Z	Impedanz
Z_{Re}	Realteil der Impedanz
Z_{Im}	Imaginärteil der Impedanz
Z_{RC}	Impedanz eines RC-Glieds
APE	Außenpumpelektrode
CA	Chronoamperometrie
Cermet	Ceramic-Metal
CPE	Constant Phase Element
CV	Cyclovoltammetrie
DPG	Dreiphasengrenze
EIS	Elektrische Impedanzspektroskopie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FIB	Focused Ion Beam
GE	Gegenelektrode
IPE	Innenpumpelektrode
LSF	Lambdasonde Flach (Sprungsonde, potentiometrisch)
LSU	Lambdasonde Universal (Breitbandsonde, amperometrisch)
MPB	Motorprüfstandsbetrieb
NE	Nernstelektrode
QGA	Quantitative Gefügeanalyse
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SV	Straßenverkehrsbetrieb
SFG	Synthetisches Fettgas (Mischung aus Kohlenwasserstoffen, O_2 , N_2 , H_2 , CO_2 , NO_x , H_2O)
TPB	triple phase boundary (Dreiphasengrenze)
YSZ	Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkonoxid

KAPITEL 1

EINLEITUNG

O₂, Pt|YSZ-Elektroden aus Platin und Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ) gehören zu den am häufigsten verwendeten Festelektrolyt-Elektroden, die in Gassensoren und Brennstoffzellen millionenfach angewendet werden. Ein wichtiges Einsatzgebiet ist die Bestimmung des Restsauerstoffgehaltes in Autoabgasen mittels sogenannter Lambdasonden. Über die Messung des Restsauerstoffgehaltes im Abgas wird die Kraftstoffeinspritzmenge geregelt, um eine möglichst vollständige, schadstoffarme Verbrennung zu erreichen. Lambdasonden können auf einem potentiometrischen oder amperometrischen Messprinzip beruhen. Bei ersterem ist eine rasche Gleichgewichtseinstellung der Elektrode, bei letzterem eine gute Pumpfähigkeit erforderlich. Beides wird erreicht durch einen möglichst geringen Transportwiderstand für alle beteiligten Spezies (gasförmiger Sauerstoff, adsorbierter Sauerstoff, Elektronen und Sauerstoffionen) in der jeweiligen Phase der Elektrodenstruktur, sowie einen geringen Durchtrittswiderstand der Elektrodenreaktion. Die Elektrodenreaktion ist in diesem Fall der Übergang des Sauerstoffs unter Aufnahme zweier Elektronen aus der Platinelektrode als Ion in die Festelektrolytphase.

Neben der Messfähigkeit des Sensors ist auch dessen Alterungsbeständigkeit wichtig. Im Abgas sind viele Stoffe enthalten, die den Sensor und speziell die Elektroden angreifen und deren Dynamik und Stabilität verschlechtern können. Diese Stoffe sind meist Verbrennungsrückstände des Kraftstoffs oder werden über das Motoröl in den Abgasstrang eingetragen. Sie können aber auch aus dem Sensormaterial selbst kommen. Es ist bekannt, dass Elektroden durch Kontakt mit Phosphor, Silicium, Natrium, Bor, Magnesium, aber auch durch Wasserdampf, der durch die Verbrennung immer entsteht, altern. Hohe Betriebstemperaturen am Sensor (700 °C bis 800 °C) sowie Temperaturzyklen durch das Ein- und Ausschalten können die Alterungsprozesse beeinflussen.

Die vielfältigen Alterungseffekte, die an den Pt|YSZ-Elektroden und dem Festelektro-

lyten YSZ auftreten können, gestalten die Suche nach der Ausfallursache eines Sensors schwierig. Die eingesetzten Methoden wie Rasterelektronenmikroskopie, Photoelektronenspektroskopie und Röntgendiffraktometrie helfen, die Ursachen genau aufzuklären, sind aber zeit- und kostenaufwendig und nicht zerstörungsfrei. Um eine rasche Bewertung neuer Elektrodenmaterialien einerseits und Alterungsursachen im Betrieb andererseits zu ermöglichen, werden schnelle und unkomplizierte Messmethoden benötigt, die möglichst *in situ* und zerstörungsfrei angewandt werden können. Die Elektrochemie bietet hier diverse Verfahren an, mit denen die Eigenschaften von Elektroden bewertet werden können.

Die Vorgänge an der O_2 , Pt|YSZ-Elektrode sind in den vergangenen Jahrzehnten ausführlich untersucht worden [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Trotzdem sind die Prozesse an der Elektrode bisher nicht vollständig geklärt, da sie von vielerlei Faktoren (wie z. B. Feinstruktur, Herstellungsprozess, Temperatur, Atmosphäre, Polarisierung, Messdauer) abhängig sind [1, 7]. Es wurden Experimente an Pt-Schicht-Elektroden verschiedener Dicken, Flächen und Korngrenzichten durchgeführt [8, 9], die Schlüsse auf mögliche Reaktionsmechanismen und Alterungseffekte zulassen. Die in der Industrie eingesetzten, porösen Cermet-Elektroden (*ceramic metal*, Elektrode aus keramischen und metallischen Phasen) sind in ihrer Struktur meist abweichend von den Modellelektroden aus der Literatur, sodass im Einzelfall untersucht werden muss, welche der Reaktions- oder Transportschritte geschwindigkeitsbestimmend sind.

Das Ziel dieser Arbeit ist die vertiefte Untersuchung von Pt|YSZ-Cermet-Elektroden zur Aufklärung von Elektrodenprozessen und Alterungsmechanismen. Dabei sollen sowohl Modellelektroden als auch solche aus Lambdasonden Gegenstand eingehender Betrachtung sein. Erstmalig sollen sowohl gealterte Elektroden aus Prüfständen als auch Lambdasonden aus dem Praxiseinsatz im Automobil untersucht werden. Insbesondere soll die Frage beantwortet werden, welche physikalisch-chemischen Methoden geeignet sind, um den Alterungszustand von Modellelektroden und Lambdasonden zu beschreiben und welche von diesen für die zerstörungsfreie Prüfung herangezogen werden können.

Im ersten Teil (Kap. 4) werden die porösen Pt|YSZ-Cermet-Elektroden, die in realen Lambdasonden verwendet werden, hinsichtlich ihrer Feinstruktur, Eigenschaften und Alterung untersucht. Dazu werden bildgebende und elektrochemische Verfahren angewendet und die Resultate der Messungen an neuen und gealterten Modellelektroden miteinander verglichen. Die Untersuchungsmethoden werden auf ihre Aussagekraft für die Bewertung verschiedener Elektrodenfeinstrukturen und für die Feststellung der Alterung überprüft. Erstmals wird untersucht, ob eine Korrelation zwischen dem Elektro-

denverhalten bei Hochtemperatur und bei Raumtemperatur in wässrigem Elektrolyten besteht.

Nach einer Zusammenfassung in Kap. 5 werden diese Methoden in Kap. 6 auf Lambdasonden angewendet. Hierbei werden einerseits potentiometrische und amperometrische Lambdasonden aus einem Motordauerlauf und andererseits solche aus langjährigem Straßenverkehrsbetrieb im Automobil untersucht. Die Ergebnisse sollen dazu beitragen, eine einfach durchführbare Charakterisierung von gealterten O_2 , Pt|YSZ-Elektrodensystemen zu ermöglichen und die Übertragbarkeit der Methoden auf reale Lambdasonden zu bewerten.

KAPITEL 2

THEORIE

2.1 FUNKTIONSWEISE VON LAMBDA-SONDEN

$\text{O}_2, \text{Pt}|\text{YSZ}$ gehört seit der Entdeckung der elektrolytischen Leitfähigkeit von Festkörpern durch Nernst [10] im Jahr 1899 und der Beschreibung des Mechanismus der Ionenleitfähigkeit durch Wagner [11] zu den am häufigsten untersuchten und in der Praxis eingesetzten Elektrodensystemen [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Seit 1976 wird es in der Lambdasonde verwendet, einem Sensor für die Messung der Sauerstoffkonzentration in Automobilabgasen. Lambdasonden gibt es mit potentiometrischem und amperometrischen Messprinzip [12]. Eine potentiometrische Lambdasonde besteht aus einer YSZ-Elektrolytschicht mit zwei porösen $\text{Pt}|\text{YSZ}$ -Cermet-Elektroden (Abb. 2.1a), von denen eine dem Abgas und die andere der Umgebungsluft ($p(\text{O}_2) = 0.2 \text{ bar}$) ausgesetzt ist. Der Sauerstoffgehalt des Abgases hängt zusammen mit dem Luftüberschuss bei der Verbrennung. Dieser wird beschrieben durch das Verhältnis λ der zur Verfügung stehenden und der für eine vollständige Verbrennung stöchiometrisch benötigten Luftmasse:

$$\lambda = \frac{m_{\text{Luft}}}{m_{\text{Luft, stoech.}}} \quad (2.1)$$

Formeln zur Berechnung von Lambda aus gegebenen Luft-Kraftstoffgemischen wurden z.B. von Brettschneider [13] und Pischinger [14] hergeleitet. Nahe $\lambda = 1$ sinkt die Nernstspannung U_N zwischen den Elektroden einer potentiometrischen Sonde rasch von ca. 800 mV auf 100 mV ab. Dies ist der sog. „Lambdasprung“ aufgrund dessen die potentiometrische Sonde als „Sprungsonde“ bekannt ist.

Amperometrische Lambdasonden bestehen aus zwei elektrochemischen Zellen, die an einen Hohlraum angrenzen ((Abb. 2.1b). Das Abgas diffundiert durch eine Diffusionsbarriere in den Hohlraum ein. Die Gleichgewichtszelle (auch Nernstzelle genannt) misst

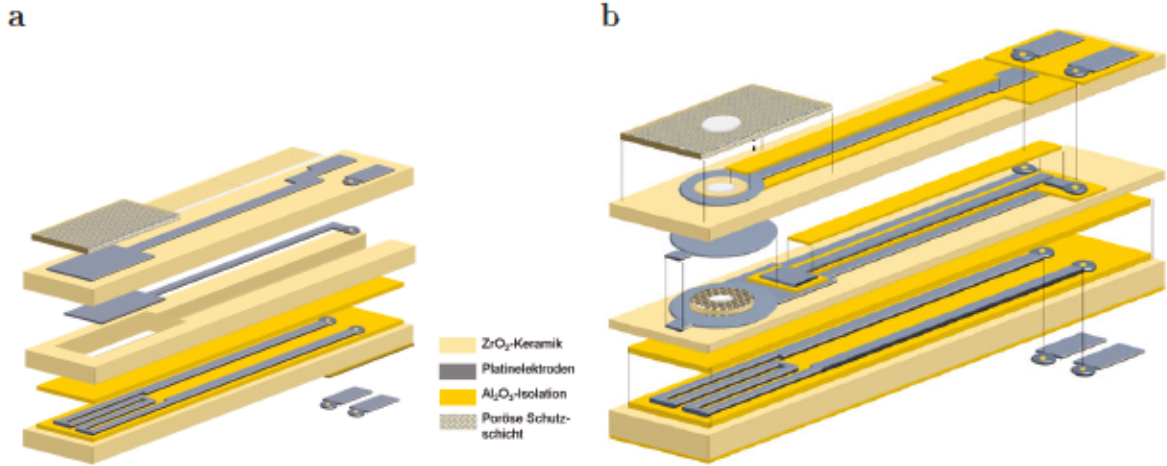


Abbildung 2.1: Explosionszeichnungen a der Sprungsonde LSF 4.2 und b der Breitbandsonde LSU 4.9.

hierbei die Nernstspannung zwischen der Referenzluft und dem Hohlraum. Ihr Signal wird dazu verwendet, den Strom in der Pumpzelle so zu regeln, dass im Hohlraum immer $\lambda = 1$ (entspricht $U_N = 450 \text{ mV}$, bzw. im Gleichgewicht $p(\text{O}_2) \approx 10^{-9} \text{ bar}$) gilt. Dazu wird in magerem Abgas Sauerstoff aus dem Hohlraum heraus-, in fettem Abgas hineingepumpt. Der benötigte Pumpstrom ist das Messsignal der Sonde. Da dieser sich über einen weiten λ -Bereich linear verhält, ist eine genauere Bestimmung von λ auch weit entfernt von $\lambda = 1$ möglich. Amperometrische Sonden oder „Breitbandsonden“ werden daher auch in Dieselfahrzeugen, die vor allem im mageren Bereich betrieben werden, eingesetzt.

2.2 ELEKTRODEN IM GLEICHGEWICHT

Die Gleichgewichtszellspannung ist mit der Freien Reaktionsenthalpie über die Beziehung

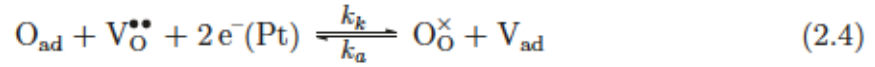
$$\Delta_R G = -zFE \quad (2.2)$$

verknüpft [15]. Über die chemischen Potentiale der beteiligten Stoffe, die mit deren Aktivitäten (für ideale Gase: Partialdrücken) definiert werden, und der daraus hergeleiteten Beziehung $\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln \prod_i p_i^{\nu_i}$ erhält man die Nernstgleichung

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i p_i^{\nu_i} \quad (2.3)$$

die die Abhängigkeit der Zellspannung von den Partialdrücken der reagierenden Spezies beschreibt.

An einer O_2 , Pt|YSZ-Elektrode findet die Elektrodenreaktion



statt. Daraus ergibt sich zwischen zwei Elektroden in Gasräumen mit unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken $p(O_2)$ und $p_{Ref}(O_2)$ die Nernstspannung

$$U_N = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p(O_2)}{p_{Ref}(O_2)} \quad (2.5)$$

wobei $z = 4$ die Anzahl der übertragenen Elektronen pro Formeleinheit O_2 ist. Die an der Elektrode ausgetauschten Ladungen werden durch die kathodischen und anodischen Austauschstromdichten beschrieben, in die die Geschwindigkeitskonstanten k_k und k_a eingehen. Im Gleichgewicht ist $j_a = -j_k = j_0$.

$$\begin{aligned} j_a &= zF(1 - \theta)k_a^0 \exp\left(\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right) \\ j_k &= -zF\theta k_k^0 \exp\left(\frac{-(1 - \alpha)zF\eta}{RT}\right) \end{aligned} \quad (2.6)$$

Hierbei ist $\eta = U_N - U$ die Überspannung. Die Oberflächenbedeckung θ der Platinoberfläche mit O_{ad} ist die im Gleichgewicht herrschende Konzentration der oxidierten Spezies an der Dreiphasengrenze. Für die anodische Reaktion entspricht dies der Konzentration $1 - \theta$ der freien Oberflächenplätze V_{ad} .

2.3 ELEKTRODEN IM NICHT-GLEICHGEWICHT

Im Nicht-Gleichgewicht fließt ein Nettostrom, d. h. $j_a + j_k \neq 0$. Dieser rührt daher, dass die Ladungen die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt nun in einer Richtung vermehrt passieren. Dabei müssen sie die Durchtrittsüberspannung η_{CT} überwinden. In Gl. 2.6 wird also U_N durch $U_N + \eta_{CT}$ ersetzt, woraufhin der Strom

$$j = j_a + j_k = j_0 \left(\exp \frac{\alpha zF\eta_{CT}}{RT} - \exp \frac{-(1 - \alpha)zF\eta_{CT}}{RT} \right) \quad (2.7)$$

fließt. Gl. 2.7 ist als Butler-Volmer-Gleichung bekannt (Abb. 2.2a). Ist die Überspannung klein, so vereinfacht sich (mit $e^x \approx 1 + x$) die Butler-Volmer-Gleichung zu

$$j = \frac{j_0 zF}{RT} \cdot \eta_{CT} = \frac{\eta_{CT}}{R_p} \quad (2.8)$$

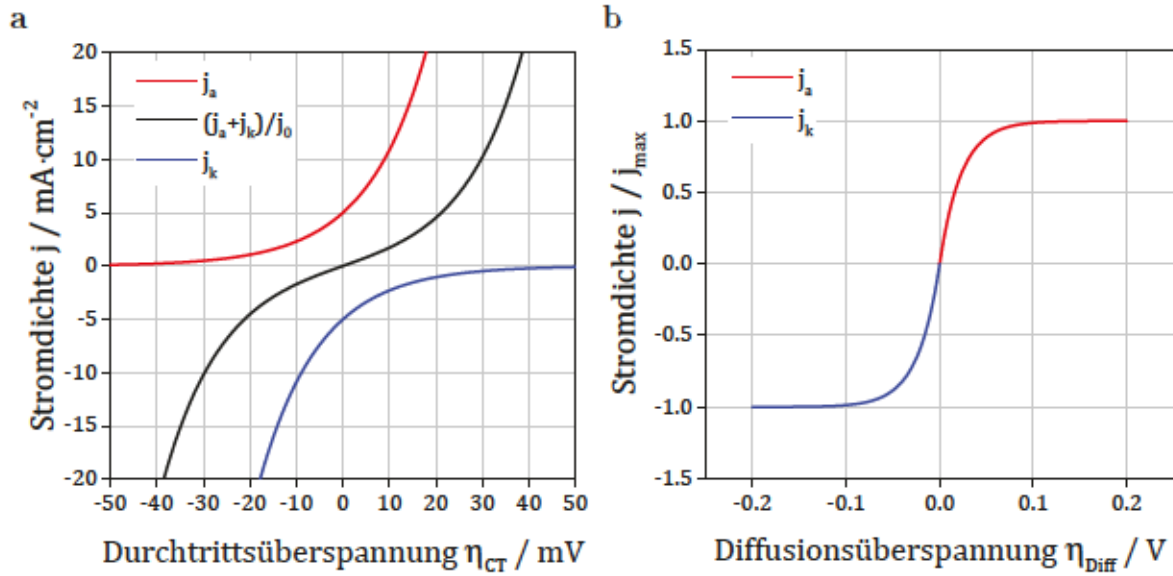


Abbildung 2.2: a Kathodische und anodische Austauschstromdichte bei einer durchtrittskontrollierten Elektrodenreaktion nach der Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 2.7). b Erreichen eines Grenzstroms bei einer Diffusionsüberspannung nach Gl. 2.10. [Eigene Darstellung]

R_P ist der Polarisationswiderstand der Elektrode. Je polarisierbarer eine Elektrode, desto größer muss die Überspannung sein, um einen Stromfluss zu erzeugen. Für große Überspannungen wird die Näherung

$$j = j_0 \exp \frac{\alpha z F \eta_{CT}}{RT} \quad (2.9)$$

verwendet. Die Auftragung dieser Gleichung in der Form $\ln j$ über η_{CT} wird als Tafel-Gerade bezeichnet und dient der Bestimmung der Austauschstromdichte j_0 und des Durchtrittsfaktors α .

Wird die Reaktionsgeschwindigkeit schneller als die reagierende Spezies nachdiffundieren kann (im hier vorliegenden Fall die Diffusion von adsorbiertem Sauerstoff zur Dreiphasengrenze oder die Adsorption von Sauerstoff aus der Gasphase), so entsteht eine zusätzliche Diffusionsüberspannung η_{Diff} .

$$\eta_{\text{Diff}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{El}}{c} = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 + \frac{j}{j_{\max}} \right) \quad (2.10)$$

Da die direkt an der Elektrode vorliegende Konzentration c_{El} immer kleiner ist als die Konzentration c im Elektrolyten, gilt $\eta_{\text{Diff}} < 0$. Die Diffusionsüberspannung führt zu einer Grenzstromdichte (Abb. 2.2b)

$$j_{\max} = \frac{zFDc}{\delta} \quad (2.11)$$

wobei D der Diffusionskoeffizient der Spezies in der Phase und δ die Dicke der Nernst-schen Diffusionsschicht ist, in der die Konzentration sich linear verringert.

In der realen Anwendung der Cermet-Elektroden in Lambdasonden erfolgt die Diffusion des Sauerstoffs durch einen dünnen Kanal (Gaszutrittsloch und Diffusionsbarriere der Lambdasonde) oder eine poröse Schicht (Thermoschock-Schutzschicht über der Elektrode oder die poröse Elektrode selbst). Bei der Berechnung des Grenzstroms I_{Grenz} werden die Grenzfälle der reinen Gasphasendiffusion (keine Stöße der Partikel mit den Kanalwänden) und der Knudsendiffusion (ausschließlich Stöße der Partikel mit den Kanalwänden) unterschieden:

$$\begin{aligned} I_{Grenz,GPD} &= -\frac{zFD_{O_2}Ap}{RTl} \cdot \ln(1 - x_{O_2}) \quad (\text{Gasphasendiffusion}) \\ I_{Grenz,KD} &= \frac{4Fd^3\pi^{0.5}x_{O_2}p}{3l\sqrt{M_{O_2}RT}} \quad (\text{Knudsendiffusion}) \end{aligned} \quad (2.12)$$

Hierbei ist p der Gesamtdruck, A der Kanalquerschnitt, d der Kanaldurchmesser, l die Kanallänge, D_{O_2} der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff im Gasgemisch, M_{O_2} die molekulare Masse und x_{O_2} der Molenbruch von Sauerstoff. Der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff D_{O_2} in Stickstoff wird nach Chapman und Enskog berechnet als

$$D_{O_2} \left(\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \right) = \frac{1.86 \cdot 10^{-3} T^{1.5} \sqrt{1/M_{O_2} + 1/M_{N_2}}}{p\Omega (\sigma_{O_2}/2 + \sigma_{N_2}/2)^2} \quad (2.13)$$

wobei σ der Kollisionsdurchmesser in Å, $\Omega = f \left(kT / \sqrt{\varepsilon_{O_2} \varepsilon_{N_2}} \right)$ der tabellierte Wert des Kollisionsintegrals und p der Druck in atm ist.

2.4 ELEKTRODENPROZESSE AN O₂,PT|YSZ-ELEKTRODEN

Gegenwärtig werden in der Literatur übereinstimmend folgende Teilprozesse diskutiert, die die beim Sauerstofftransport an der Elektrode auftreten und die elektrochemische Reaktion beschreiben. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 2.3 zu sehen.

A Gasphasendiffusion Die Diffusion der gasförmigen Sauerstoffmoleküle ist bei offenliegenden Platinoberflächen im relevanten $p(\text{O}_2)$ -Bereich nicht limitierend. Erst unterhalb von 10^{-5} bar wird der Einfluss der Gasphasendiffusion durch Auftreten einer Warburg-Gerade im Impedanzspektrum erwartet [16]. Durch die poröse Struktur von Cermet-Elektroden kann dies jedoch unter ca. 10^{-3} bar O₂ der Fall sein [17]. In Sensoranwendungen begrenzen außerdem poröse keramische Schutzschichten oder sog.

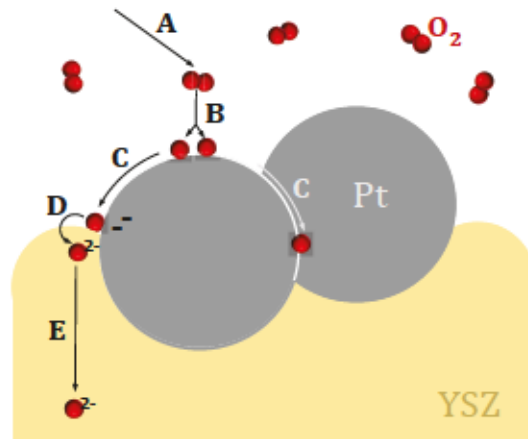
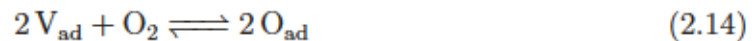


Abbildung 2.3: Transportprozesse an einer $\text{O}_2/\text{Pt}|\text{YSZ}$ -Elektrode. A Gasphasendiffusion B dissoziative Adsorption C Oberflächen- oder Korngrenzendiffusion D Ladungsdurchtritt E Ionenleitung. [Eigene Darstellung]

Diffusionsbarrieren die Diffusionsgeschwindigkeit und können bei hohem Sauerstoffumsatz an der Elektrode den Strom limitieren. Beispielsweise ist die Diffusionsbarriere einer Breitbandlamdasonde so aufgebaut, dass sie den Strom auf ca. 4 mA begrenzt. Die Diffusion wird von den Stößen der Gasmoleküle untereinander beeinflusst, sowie in feinporigen Strukturen auch durch Stöße der Moleküle mit den Porenwänden (Knudsendiffusion) [18].

B Adsorption Die Adsorption des Sauerstoffs findet dissoziativ statt:



Die Gleichgewichtskonstante der Adsorption ist gegeben durch

$$K_{\text{ad}}(T) = K_{\text{ad}}^0 \exp \frac{\Delta H_{\text{ad}}}{RT} = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}} \quad (2.15)$$

Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt die Adsorption nach Langmuir

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K_{\text{ad}} \cdot p(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.16)$$

wobei θ die Oberflächenbedeckung mit adsorbiertem Sauerstoff ist. Anhand der Abhängigkeit des reziproken Polarisationswiderstandes $1/R_P$ von $p(\text{O}_2)$ kann die Stöchiometrie der Adsorption untersucht werden, über die der Exponent n in der Beziehung

$$\frac{1}{R_P} \propto p(\text{O}_2)^n \quad (2.17)$$

Auskunft gibt. Es liegen unterschiedliche experimentell ermittelte Werte für n vor, so wurde z. B. von Okamoto $n = \pm 1/4$ gemessen, was auf eine dissoziative Adsorption hinweist [19]. Bei Verkerk [20] findet sich eine Übersicht über mehrere gemessene Werte; er selbst nennt für $n = \pm 1/2$ und erklärt die Oberflächendiffusion von Sauerstoff auf Platin für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die Adsorption von Sauerstoff auf Platin kann durch eine einfache Langmuir-Adsorption nur näherungsweise beschrieben werden [17, 3]. Die Aktivierungsenergie der Desorption von Sauerstoff ist abhängig von der Oberflächenbedeckung θ [21]. Ab $\theta = 0.3$ Monolagen ist sie ca. 125 kJ mol^{-1} , während sie für eine leere Oberfläche noch 210 kJ mol^{-1} beträgt. Nach Parker ist dies auf den induktiven Effekt der adsorbierten Sauerstoffatome auf die Platinoberfläche zurückzuführen, der die Bindung weiterer Sauerstoffatome schwächt. Die Stärke der Bindungsabnahme wird bei anderen Autoren auf Werte von $40\text{-}100 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot \theta$ angegeben [3, 22].

Die Bildung von Platinoxiden PtO_x unterschiedlicher Struktur und die Temperaturbereiche, in denen sie auftreten, sind nach bisherigem Forschungsstand nicht eindeutig verstanden. Gland [23] fand, dass Sauerstoff auf Platin von -120°C bis 230°C vorwiegend atomar adsorbiert und von 730°C bis 980°C als Oxid unter der Oberfläche („subsurface oxide“). Nach anderen Autoren bildet sich dieses Oxid unter der Platinoberfläche bei Temperaturen bereits bei 130°C bis 330°C , und ist stabil bis 530°C [24], 535°C bei 0.21 bar O_2 [25] oder 637°C [26], wobei die katalytische Aktivität dadurch nicht verändert wurde [24]. Rotermund [27] fand, dass auf Pt(100) chemisorbierter Sauerstoff bei 440°C , das „subsurface oxide“ jedoch erst bei 480°C desorbiert.

C Oberflächendiffusion Die adsorbierten Sauerstoffspezies diffundieren entlang des Konzentrationsgradienten, der durch den stetigen Einbau von Sauerstoffionen an der Dreiphasengrenze aufrechterhalten bleibt. Für die Beschreibung der Diffusion wird daher das zweite Ficksche Gesetz angewandt:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \quad (2.18)$$

Der Diffusion ist thermisch aktiviert und zusätzlich abhängig von θ (siehe Tab. 2.1): Für kleine Bedeckungsgrade ($\theta < 0.3$) steigt er exponentiell an, was auf die verringerten Wechselwirkungen zwischen den O_{ad} -Atomen zurückgeführt wird [3]. Die Oberflächendiffusion wird beispielsweise von van Herles [16] als geschwindigkeitsbestimmender Schritt identifiziert.

Ein bei dünnen, großflächigen, dichten Platinelektroden festgestellter Transportprozess [9] entlang von Platinkorngrenzen wird aufgrund des geringen Diffusionskoeffizienten und der schlechten Löslichkeit von Sauerstoff in Platin [28] für die hier vorliegenden

Elektroden aufgrund der kürzeren Diffusionsstrecke über die Platinoberfläche vernachlässigt [6].

B & C Co-Limitierung Wird die Adsorption als senkrecht und die Oberflächendiffusion als parallel zur Platinoberfläche stattfindender Prozess in einem Leitermodell verstanden, so kann der Elektrodenprozess colimitiert sein. Wird $E_{A,ad} < E_{A,Diff}$ angenommen, so ist bei hoher Temperatur die Adsorption allein limitierend, bei Temperaturen $T < T_{Co}$ liegt eine Colimitierung durch Adsorption und Oberflächendiffusion vor. Das Modell ist bereits durch verschiedene Autoren ausführlich beschrieben worden [6, 9]. Dies bedeutet, dass die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion $E_{A,Diff}$ nie allein gemessen werden kann, sondern nur als gemeinsame Aktivierungsenergie beider Oberflächenprozesse (Index S = „surface“)

$$\begin{aligned} E_{A,S} &= \frac{E_{A,ad} + E_{A,Diff}}{2} & (T < T_{Co}) \\ E_{A,S} &= E_{A,ad} & (T > T_{Co}) \end{aligned} \quad (2.19)$$

D Ladungsdurchtritt Die eigentliche Elektrodenreaktion ist der Ladungsübertrag von Platin an den adsorbierten Sauerstoff, und dessen Einbau auf Oxidionenleerstellen der ionenleitfähigen Elektrolytphase (Reaktionsgl. 2.4). Die Stromdichte ist durch die Butler-Volmer-Gleichung 2.7 gegeben. Die in der Butler-Volmer-Gleichung enthaltene Aktivierungsenergie ist die elektrische Arbeit, die bei der Überwindung der Durchtrittsüberspannung geleistet werden muss. Der Durchtritt findet i. A. an der Dreiphasengrenze statt. Nach Ryll [29] hängt die mikroskopisch sichtbare Dreiphasengrenze nicht zwingend mit dem Elektrodenwiderstand zusammen. Er vermutet, dass es sog. nanoskopische Dreiphasengrenzen (z.B. in Form von Korngrenzen) geben muss, die den Elektrodenwiderstand auch bei mikroskopisch dichten Elektroden um ein Vielfaches senken.

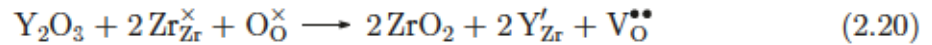
E Ionenleitung im Festelektrolyten YSZ Über die oxidionenleitfähige Festelektrolytphase diffundieren die Ionen entlang eines Konzentrationsgradienten oder werden durch eine angelegte Spannung zur Gegenelektrode transportiert, wo dieselben Reaktionsschritte in umgekehrter Reihenfolge ablaufen.

Reines Zirkoniumdioxid ZrO_2 kristallisiert bis 1170 °C in einer monoklinen, von 1170 °C bis 2370 °C in einer tetragonalen, und darüber in einer kubischen Kristallstruktur. Durch Zugabe von 8-10 mol% Yttriumoxid Y_2O_3 wird die kubische Modifikation bis hinab zu Raumtemperatur stabilisiert [30, 31] und man spricht von vollstabilisiertem Zirkoniumdioxid. Die ionische Leitfähigkeit des YSZ beruht auf den Sauerstoffleerstellen.

Tabelle 2.1: Aktivierungsenergien von Elektrodenprozessen (aus [6]).

Prozess	E_A / eV	Quelle
Adsorption	-0.07	[37]
Desorption	2.21-0.44 θ	[22]
	2.21-0.62 θ	[38]
	2.52-1.00 θ	[39]
	2.59-0.52 θ	[23]
Oberflächendiffusion Pt(111)	0.43	[38]
	0.49	[40]
	0.52	[41]
	1.2	[37]
Pt(100)	1.5	[37]
Pt(110)	1.3 - 1.7	[42]
Ladungsdurchtritt	0.75 - 1.63	[43]
KG-Diffusion	0.68	[44]
	0.2	[9]

len, die durch die Dotierung mit Y₂O₃ entstehen. In der Kröger-Vink-Notation wird die Entstehung der zweifach positiv geladenen Sauerstoffleerstelle formuliert als



Die maximale Leitfähigkeit für Sauerstoff wird bei 8-9 mol% YSZ erreicht [32, 33, 31]. Bei höherer Konzentration bilden sich Cluster aus Sauerstoffleerstellen $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ und Y'_{Zr} , sodass die Beweglichkeit der Leerstellen eingeschränkt wird. Erst ab ca. 350 °C ist die Potentialeinstellung ausreichend schnell für die praktische Anwendung als Sauerstoffsensoren. Mittels Impedanzspektroskopie sind Korn- und Korngrenzanteil des Elektrolytwiderstands getrennt auflösbar.

Die Elektronen- und Löcherleitfähigkeit ist im Gegensatz zur Ionenleitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck abhängig. Im relevanten $p(\text{O}_2)$ -Bereich liegen allerdings beide immer mindestens drei Größenordnungen unter der Ionenleitfähigkeit [34]. Lediglich bei zusätzlich angelegter Spannung wird eine erhöhte Elektronenleitfähigkeit in YSZ für eine Ausdehnung des Reaktionsbereichs an der Dreiphasengrenze verantwortlich gemacht [16, 35].

Für die thermomechanische Stabilität ist ein Anteil tetragonaler Phase wünschenswert, da sich diese beim Abkühlen in die weniger dichte monokline Struktur umwandeln kann und so bereits eine Druckspannung im Gefüge durch tetragonale Körner vorhanden ist, die der Rissausbreitung entgegenwirkt (Umwandlungsverstärkung, [36]). Daher werden die Elektrolyt-Schichten aus mit 4.5 mol% Yttriumoxid Y₂O₃ teilstabilisiertem ZrO₂ hergestellt.

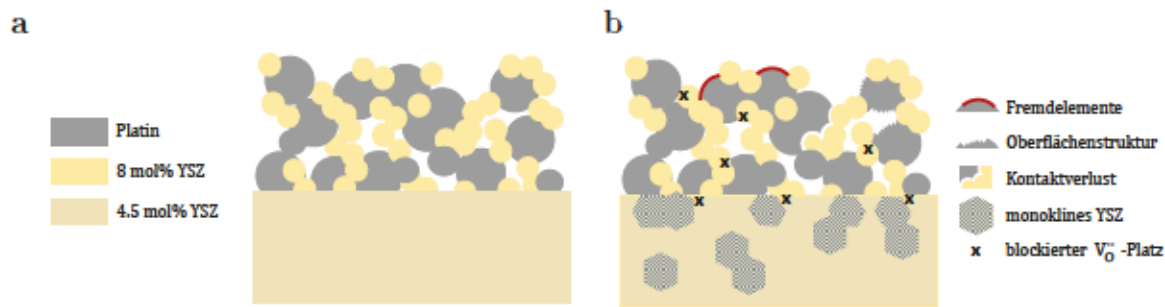


Abbildung 2.4: a Ideale O₂, Pt|YSZ-Elektrode b Mögliche Degradationserscheinungen. [Eigene Darstellung]

2.5 ALTERUNG VON O₂, Pt|YSZ-ELEKTRODEN

Mögliche Alterungseffekte sind in Abb. 2.4 schematisch dargestellt.

Yttrium-Verteilung im Festelektrolyten Eine lokale Veränderung der Yttriumkonzentration kann zur Degeneration der Elektrode beitragen. Es wurde beobachtet, dass sich yttriumreiche Phasen nahe der Oberfläche [45, 46] sowie an Korngrenzen in YSZ [6] anlagern, besonders in Verbindung mit Verunreinigungen wie SiO₂, CaO und Na₂O. Der stabilisierende Einfluss des Yttriums auf die kubische Zirkoniumdioxidstruktur im Korninneren geht damit verloren, sodass ein Umklappen in die nicht ionenleitende monokline Phase auftritt.

Silicium-Verteilung im Festelektrolyten Silicium ist in Konzentrationen von einigen ppm bis 1% im YSZ-Elektrolyten enthalten oder wird über Abgasbestandteile eingetragen. Es findet sich in Form einer Glasphase aus SiO₂ an der Pt|YSZ-Grenzfläche [47, 6] und der Dreiphasengrenze [6, 48] und bewirkt dort eine Erhöhung des Elektrodenwiderstands. Jedoch finden sich auch Hinweise auf eine Verringerung des Widerstands durch SiO₂ auf Platin [48]. Die Glasphasen an den Korngrenzen des YSZ können Yttrium aus den YSZ-Körnern herauslösen und somit die Stabilisierung der ionenleitfähigen Kristallstruktur gefährden.

Natrium setzt die Schmelztemperatur der Glasphase herab [49], sodass diese leichter beweglich wird.

Phosphor setzt den Schmelzpunkt von Platin (1796 °C) deutlich herab. Bei 20 at% P befindet sich ein Eutektikum mit einer Schmelztemperatur von nur 588 °C [50]. Diese Temperatur wird im Betrieb der Sonde überschritten, sodass ein Schmelzen, Umlagern oder sogar Verdampfen der Platin-Phosphor-Phase stattfinden kann.

Wasser wird an der Elektrode zersetzt und dringt als OH^- anstelle des O^{2-} in YSZ ein. Dort besetzt es Sauerstoffleerstellen. Da die $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ -Ionen damit die Ladungsdifferenz, die die Ursache der Leerstellenbildung war, ausgleichen, sind diese Leerstellen dauerhaft besetzt und die Leitfähigkeit für O_O^\times damit verringert.

Pizzini [51] hat unterhalb von 750°C eine Verringerung des Grenzstroms bei Wasserzugabe festgestellt, vermutlich weil adsorbiertes Wasser die Chemisorption von Sauerstoff verhindert.

Weitere im Abgas auffindbare Bestandteile sind schwefel-, mangan- und magnesiumhaltige Stoffe sowie die aus der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entstehenden Gase CO , CO_2 , H_2 , H_2O , NO_x und verschiedene Kohlenwasserstoffe.

Stromfluss Die Grenzfläche zwischen Platin und YSZ kann sich durch Stromfluss verändern, insbesondere die Kathode. Dort können Strukturänderungen (Verzahnungen) an der Pt|YSZ-Grenzfläche nach kathodischer Belastung auftreten, dies wurde z.B. von Bay [4] nach Belastung mit -150 mV beobachtet. Nach anodischer Belastung wurde ein erniedrigter Widerstand (300 mA cm^{-2}) an porösen Pt-Elektroden gemessen. Es wurde vermutet, dass die Anzahl aktiver Oberflächenplätze für die dissoziative Adsorption erhöht wird [51]. Bei dichten Dickschichtelektroden ist ein sog. „Buckling“ an der Anode beobachtet worden. Hierbei wird durch den Austritt von O_2 die Pt-Schicht aufgewölbt und kann aufreißen. Bei den hier betrachteten Cermet-Elektroden wurden diese Effekte nicht beobachtet.

2.6 ELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN

2.6.1 IMPEDANZSPEKTROSKOPIE

Elektrische Impedanzspektroskopie (EIS) bezeichnet die Untersuchung eines Stromkreises mit einer erzwungenen Wechselspannung

$$U(\omega) = U_0 \cdot \sin(\omega t + \phi_U) \quad (2.21)$$

Hierbei werden die Stromantworten

$$I(\omega) = I_0 \cdot \sin(\omega t + \phi_I) \quad (2.22)$$

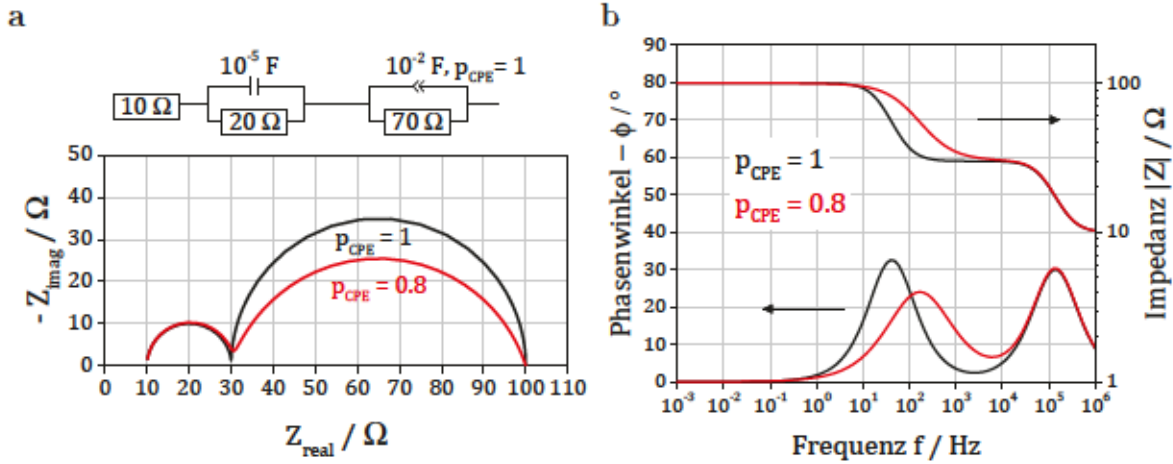


Abbildung 2.5: a Nyquist-Plot von Impedanzen mit zugehörigem Ersatzschaltkreis. Das zweite RC-Glied enthält ein Konstantphasenelement (CPE). Für $p_{\text{CPE}} = 1$ entspricht dieses einem Kondensator. b Bode-Plot desselben Schaltkreises mit Phasenverschiebung ϕ und Betrag der Impedanz $|Z|$. [Eigene Darstellung, basierend auf Vonau [6]]

des Systems für verschiedene Frequenzen ω aufgezeichnet. Die Impedanz Z ist dann

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = Z_{\text{Re}} + iZ_{\text{Im}} = |Z| \cdot e^{i\phi} \quad (2.23)$$

Die Darstellung erfolgt als Impedanzspektrum mit der Auftragung des Betrags der Impedanz $|Z|$ und der Phasenverschiebung ϕ über der Frequenz (Bode-Plot, Abb. 2.5b), oder als Darstellung von Z_{Im} über Z_{Re} in der komplexen Ebene (Nyquist-Plot, Abb. 2.5a). Die Messdaten werden durch Anpassung der Bauelemente eines Ersatzschaltkreises an das Spektrum ausgewertet und interpretiert. Ein Spektrum kann durch unterschiedliche Ersatzschaltbilder beschrieben werden. Für eine sinnvolle physikalische Interpretation muss ein Schaltbild gefunden werden, das die Elektrodenprozesse abbildet.

Jeder diskriminierte Teilvorgang im Elektrodenprozess kann durch ein paralleles RC-Glied beschrieben werden. Dieses hat die Impedanz

$$Z_{\text{RC}}(\omega) = \frac{1}{R^{-1} + i\omega C} \quad (2.24)$$

und erzeugt im Nyquistplot einen Halbkreis. Um zwei Teilprozesse unterscheiden zu können, müssen die Zeitkonstanten sich hinreichend unterscheiden. Die Zeitkonstante des Elektrodenprozesses wird aus der Frequenz am Maximum des Halbkreises bestimmt:

$$\tau_{\text{RC}}(\omega) = \frac{1}{\omega_{\text{max}}} = RC \quad (2.25)$$

Perfekte Halbkreise werden an realen Elektroden nicht gemessen, da die Zeitkonstanten der Elektrodenprozesse nicht scharf definiert sind, sondern um einen Mittelwert streuen.

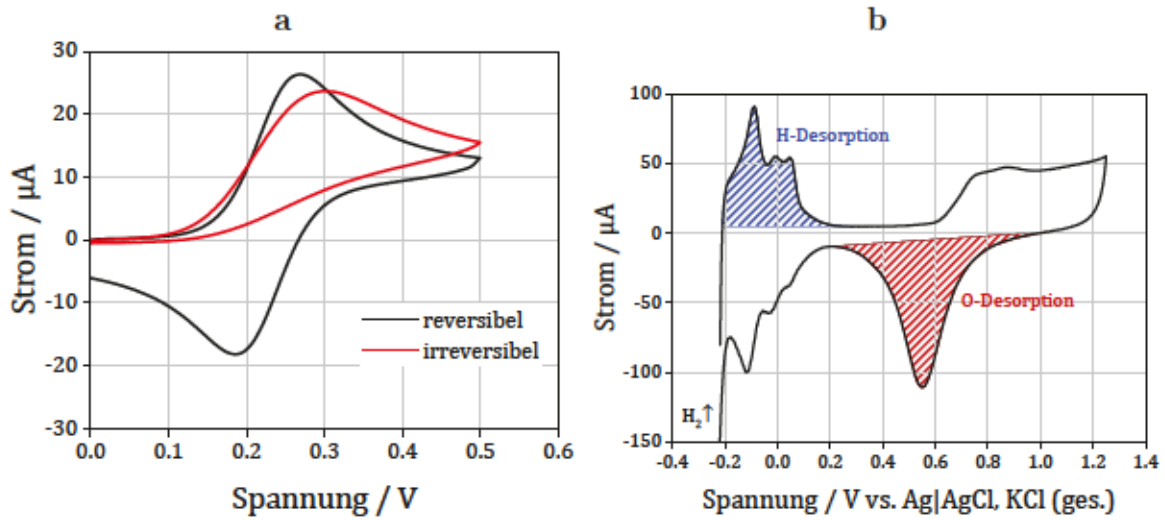


Abbildung 2.6: a) Beispiel für die reversible Reduktion und Oxidation einer Spezies im Cyclovoltammogramm (schwarz) sowie eine irreversible Reaktion (rot). [Eigene Darstellung, basierend auf Daten aus [58]] b) Cyclovoltammogramm („Deckschichtdiagramm“) einer Platinelektrode in 0.5 M H_2SO_4 . [Eigene Darstellung]

Daher erscheinen die Halbkreise abgeflacht. Beschrieben wird dies durch das Konstrukt eines sog. „Konstantphasenelementes“ CPE anstelle der Kapazität C im RC-Glied. Die Impedanz des R-CPE-Glieds ist dann

$$Z_{RCPE}(\omega) = \frac{1}{T_{CPE}(i\omega)^{p_{CPE}}} \quad (2.26)$$

Aus dem Impedanzspektrum des R-CPE-Glieds kann nach [52] eine Pseudokapazität

$$C_{CPE} = T_{CPE} \cdot \omega_{max}^{p_{CPE}-1} \quad (2.27)$$

berechnet werden.

RC- bzw. R-CPE-Glieder werden in den für Elektroden üblichen Ersatzschaltkreisen [1, 53] entweder in Reihe geschaltet [54], ineinander verschachtelt [6, 55], oder zu einem Leitermodell [56, 57] für die Beschreibung von gleichzeitig ablaufenden senkrechten und waagrechten Prozessen zusammengesetzt.

2.6.2 CYCLOVOLTAMMETRIE

Cyclovoltammetrie (CV) ist die Aufzeichnung des Elektrodenstroms während des zyklischen Durchlaufes eines Spannungsbereichs mit einer konstanten Scanrate v_{Scan} . Sie ermöglicht Rückschlüsse über die bei einem bestimmten Potential an der Elektrode ablaufenden Redoxprozesse und über die Art des limitierenden Reaktionsschritts.

Häufig wird diese Methode bei der Untersuchung von Elektroden in wässriger Elektro-

lytlösung angewandt. Charakteristisch für solche Cyclovoltammogramme sind Strompeaks, die bei Potentialen auftreten, bei denen eine Spezies an der Elektrode umgewandelt wird (Abb. 2.6a). Diffundiert die Spezies nicht mehr schnell genug nach, so sinkt der Strom wieder. Die Stromdichte am Peak entspricht der Grenzstromdichte aus Gl. 2.11. Bei der Umkehr der Spannung reagiert nur noch wenig der Spezies an der Elektrode. Nach dem Durchschreiten des Reduktionspotentials kehrt sich der Strom um und die reduzierte Spezies geht wieder in Lösung, was einen Oxidationspeak im Cyclovoltammogramm erzeugt. Die Randles-Sevcik-Gleichung beschreibt die Höhe des Peakstroms in Abhängigkeit von der Scanrate

$$I_{max} = 2.69 \cdot 10^{-5} \cdot A_{El} c \sqrt{z^3 D v_{Scan}} \quad (2.28)$$

für eine reversible Elektrodenreaktion, wobei A_{El} die Elektrodenfläche ist. Im irreversiblen Fall geht zusätzlich der Durchtrittsfaktor α in die Gleichung mit ein.

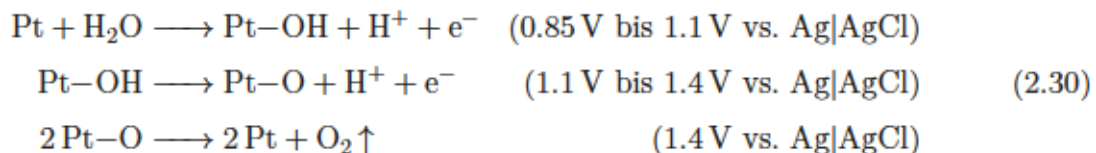
Bei reversiblen Reaktionen liegen Reduktions- und Oxidationspeak nahe beieinander und die Potentialdifferenz lässt sich mit der Gleichung

$$\Delta U = \frac{-0.059 \text{ V}}{z} \quad (2.29)$$

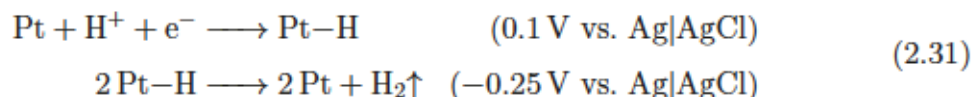
beschreiben [59]. Liegen die Peaks weiter auseinander, spricht man von einer quasireversiblen Reaktion. Bei einer irreversiblen Reaktion ist beim Zurückfahren des Potentials kein Strompeak vorhanden und das Peakpotential U_{max} ist von $\ln v_{Scan}$ abhängig.

Cyclovoltammogramme mit sehr langsamer Scanrate v_{Scan} werden als quasistationär bezeichnet, da der Strom am Ende des Messzeitraums eines Datenpunkts bereits auf ein beinahe konstantes Niveau abgesunken ist. Eine Erhöhung der Scanrate führt daher zu einem höheren gemessenen Strom, da kapazitive Effekte mitgemessen werden.

In Abb. 2.6b ist das Cyclovoltammogramm einer Platinelektrode in 0.5M H_2SO_4 dargestellt. Hierbei enthält die Elektrolytlösung nur Wasser und Wasserstoffionen als Reaktanden. Im Bereich 0.2 V bis 0.6 V vs. Ag|AgCl, KCl(ges.) fließt ein niedriger kapazitiver Strom, der durch die Ladung der Doppelschichtkapazität zustande kommt. Ab 0.6 V bildet sich aus der wässrigen Elektrolytlösung eine Sauerstoffdeckschicht [60]. Genauere Details des Reaktionsmechanismus, z.B. ob eine Pt-OH-Zwischenstufe auftritt, sind umstritten [61, 62]. Ein möglicher Reaktionsmechanismus wird von Conway [60] vorgeschlagen:



Die genauen Spannungen, bei denen das Oxidwachstum stattfindet, werden auch von der Kristallographie der Oberfläche beeinflusst [61]. Beim Rückwärtsscan wird die Oxidschicht wieder aufgelöst. Dies führt zu einem Peak im Bereich 0.7 V bis 0.4 V. Im negativen Potentialbereich bildet sich eine Wasserstoffdeckschicht, die bei erneuter Umkehr der Scanrichtung wieder desorbiert.



Solche Cyclovoltammogramme werden auch Deckschichtdiagramme genannt. Das Deckschichtdiagramm von Pt kann dazu verwendet werden, die Größe der Platinoberfläche aus dem integrierten Strom der Wasserstoffdeckschicht-Desorption abzuschätzen, da angenommen wird, dass Wasserstoff genau eine Monolage Adsorbat auf der Platinoberfläche bildet [63]. Die Fläche des Sauerstoffpeaks kann zwar für Aussagen über die Sauerstoffaffinität der Platinelektrode herangezogen werden, ist aber für eine Oberflächenbestimmung ungeeignet, da sich Platinoxide bilden können, die mehr als eine Monolage dick sind.

In dieser Arbeit werden die Cermet-Elektroden in einen wässrigen Elektrolyten getaucht und mittels der beschriebenen Methode untersucht, da hierbei die Oberfläche des Platins und dessen Reaktionsfähigkeit mit Sauerstoff separat untersucht werden kann. Der Festelektrolyt dient in diesem Fall nur als Trägermaterial für die Elektrode, sodass die Dreiphasengrenzdicke und die Leitfähigkeit des Festelektrolyten die Messung nicht beeinflussen. Erstmals wird untersucht, ob eine Korrelation zwischen dem Elektrodenverhalten in wässrigem Elektrolyten und bei Hochtemperaturmessung besteht.

Üblicherweise wird die Cyclovoltammetrie an Elektroden mit Festelektrolyten in einer Gasatmosphäre bei hohen Temperaturen durchgeführt, um die Leitfähigkeit des Festelektrolyten sicherzustellen. Bei Temperaturen ab ca. 650 °C und niedrigen $p(\text{O}_2)$ tritt ein Grenzstrom im Cyclovoltammogramm auf. Bei hohen $p(\text{O}_2)$ und niedrigen Temperaturen ergeben sich Peaks im Cyclovoltammogramm, einer beim anodischen, sowie ein [26, 64], zwei [65] oder mehr [66] Peaks beim kathodischen Scan.

KAPITEL 3

EXPERIMENTE

In diesem Kapitel werden die untersuchten Proben sowie die angewendeten Methoden vorgestellt.

Abschnitt 3.1 befasst sich mit den drei Arten der verwendeten Proben: Modellelektroden, Lambdasonden aus dem Motorprüfstandsbetrieb und Lambdasonden aus dem Straßenverkehrsbetrieb in Automobilen.

In Abschnitt 3.2 werden zunächst die zur Charakterisierung angewendeten Methoden Rasterelektronenmikroskopie, quantitative Gefügeanalyse sowie die Elektrochemie an Fest- und Flüssigelektrolytelektroden beschrieben. Des Weiteren wird das Vorgehen bei der Alterung durch Siliciumvergiftung und im Motorprüfstandsbetrieb dargestellt.

3.1 UNTERSUCHTE PROBEN

3.1.1 MODELLELEKTRODEN

Der Aufbau der Modellelektroden ist in Abb. 3.1 gezeigt und ist analog zu denen bei Vonau [6]. Arbeits- und Gegenelektrode sind quadratisch mit einer Seitenlänge von $3.58\text{ mm} \pm 0.03\text{ mm}$. Daraus resultiert eine gedruckte Elektrodenfläche von 12.8 mm^2 . Die Elektroden sind ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ dick. Seitlich gegenüber der Arbeitselektrode befindet sich eine kleinere Referenzelektrode für Dreipunkt-Messungen. Die Dicke des Elektrolyten beträgt ca. $410\text{ }\mu\text{m} \pm 10\text{ }\mu\text{m}$, die YSZ-Korngröße $0.4\text{ }\mu\text{m}$ bis $1.3\text{ }\mu\text{m}$. Der Festelektrolyt besteht aus siliciumarmem, mit 4.5 mol % Yttriumoxid teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid. Die Elektroden enthalten Platin und 8 mol % YSZ („Nano“) bzw. wurden aus einer Mischung aus ZrO_2 und Y_2O_3 -Körnern hergestellt („NanoA-C, Mikro“). In letzterem Fall bleiben auch nach dem Sintern noch einzelne monokline ZrO_2 -Körner üb-

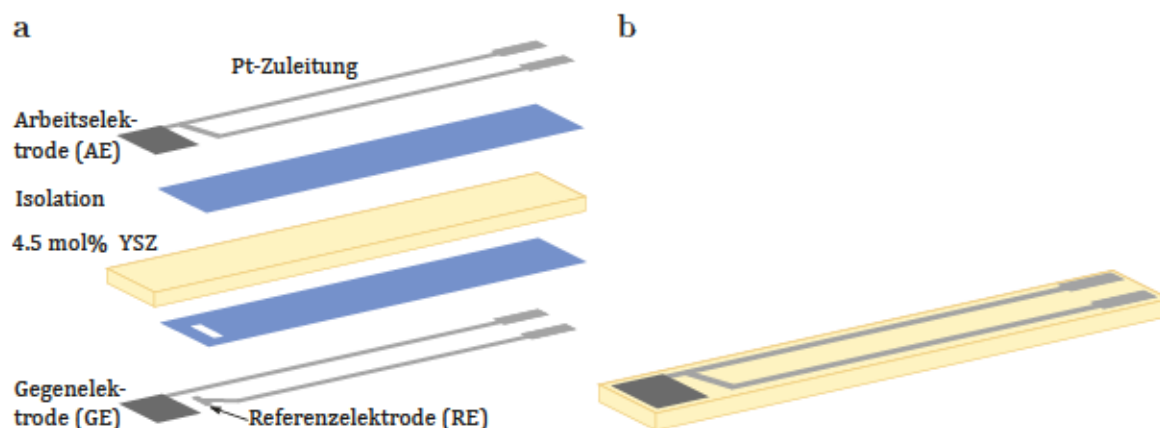


Abbildung 3.1: Die Modellelektroden bestehen aus der symmetrisch angeordneten Arbeits- und Gegenelektrode und einer kleineren Referenzelektrode. Die elektrischen Zuleitungen sind durch eine ca. $30\text{ }\mu\text{m}$ dicke, transparente Aluminiumoxidschicht (dargestellt in blau) vom Festelektrolyten isoliert.

Tabelle 3.1: Verwendete Rohstoffe für die Modellelektroden

a Korngrößen		
Rohstoff	ungefährer Korngrößen-Bereich / μm	Oberfläche / m^2g^{-1}
Pt-Typ1	0.52 - 10.51	0.5 - 3.0
Pt-Typ2	1.0 - 13.0	0.4 - 1.0
YSZ-Typ1	0.2 - 0.7	6.0 - 9.0
YSZ-Typ2	0.05 - 1.5	
Al_2O_3	0.16	97.0

b Verunreinigungen 8 mol % YSZ

	Typ1
Y_2O_3 / m%	13.7 ± 0.3
HfO_2 / m%	n. a.
Al_2O_3 / m%	0.3
SiO_2 / m%	0.15
Fe_2O_3 / m%	0.03
Na_2O / m%	0.03
TiO_2 / m%	0.15
CaO / m%	0.05

Tabelle 3.2: Zusammensetzung des Feststoffanteils der Modellelektroden.

Elektrodentyp	Pt / % (Typ)	YSZ / % (Typ)	Al ₂ O ₃ / %
Mikro [6]	80 (2)	20 (2)	0
Nano-A	60 (2)	40 (2)	0
Nano-B	66 (1)	34 (1)	0
Nano-C	61 (1)	25 (1)	14
Nano [6]	n. a.	n. a.	n. a.

Tabelle 3.3: Elektroden der Sprung- und Breitbandsonden.

	Sprungsonde LSF4.2			Breitbandsonde LSU4.9		
	Feststoffanteile		A_{El} mm ²	Feststoffanteile		A_{El} mm ²
	YSZ	Pt		YSZ	Pt	
Außenelektrode	0.4	0.6	19.2	0.2	0.8	1.29
Innenelektrode	0.4	0.6	10.1	0.2	0.8	3.81
Nernstelektrode	-	-	-	0.2	0.8	3.48

rig. Die Korngrößen und Verunreinigungen der verwendeten Rohstoffe sind in Tab. 3.1 aufgeführt.

Die Isolationsschicht aus Aluminiumoxid sowie die Elektroden wurden als Pasten mit organischem Binder hergestellt und in Siebdrucktechnik auf die grünen YSZ-Substrate gedruckt. In einem sogenannten „Co-Firing-Prozess“ wurden die Proben bei ca. 1400 °C für einige Stunden gesintert, wobei die Schwindung von Elektrolyt und Elektroden 18 % beträgt.

3.1.2 LAMBDA-SONDEN VOR UND NACH MOTORPRÜFSTANDBETRIEB

Für die Untersuchung der Alterung im Motorprüfstandsbetrieb (MPB) wurden folgende Lambdasonden verwendet:

- zehn potentiometrische Sprungsonden des Typs LSF 4.2 (Abb. 2.1a)
- zehn amperometrische Breitbandsonden des Typs LSU 4.9 (Abb. 2.1b)

Der Aufbau der Lambdasonden ist in Abb. 2.1 gezeigt. Tab. 3.3 enthält Angaben zu den Elektroden.

3.1.3 LAMBDA-SONDEN NACH STRASSENVERKEHRSBETRIEB

Für die Untersuchung der Alterung von Lambdasonden nach Straßenverkehrsbetrieb wurden im Jahr 2016 vier Sprungsonden des Typs LSF 4.2 aus entsorgten Personenkraftwagen untersucht. In Tab. 3.4 sind detailliertere Informationen zu den Sonden aufgeführt.







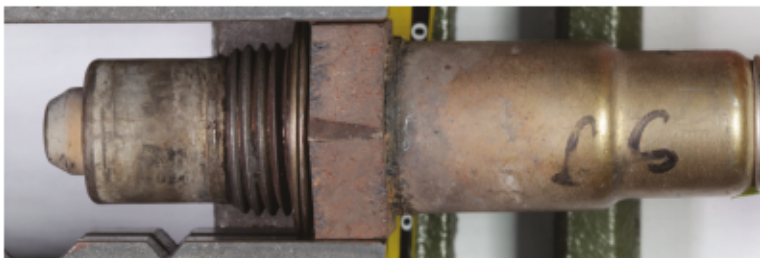

Die durchschnittliche Lebensdauer eines PKW betrug 2014 in Deutschland 18 Jahre [67]. Bei einer durchschnittlichen Fahrstrecke von $10\,000\text{ km a}^{-1}$ mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit von 50 km h^{-1} entspräche dies einer Gesamtfahrstrecke von $180\,000\text{ km}$ oder 3600 Betriebsstunden. Zugesichert wurde die Funktion der Sonden über eine Fahrstrecke von $160\,000\text{ km}$, maximal jedoch 10 Jahre.

3.2 METHODEN ---

3.2.1 BILDGEBENDE VERFAHREN

Quantitative Gefügeanalyse Zur Charakterisierung der Feinstruktur verschiedener Cermet-Elektroden wurden eingebettete Querschliffe der Elektroden hergestellt und diese mit einem FIB (Focused Ion Beam) bearbeitet. Es wurde jeweils ein Bereich der Größe $10.75\,\mu\text{m} \times 25\,\mu\text{m} \times 24.5\,\mu\text{m}$ untersucht, indem abwechselnd ein REM-Bild aufgenommen und dann eine 50 nm dicke Schicht mit dem FIB abgetragen wurde. Die drei Phasen Poren, YSZ und Platin wurden durch eine Segmentierung nach Graustufen getrennt. Die Voxelgröße beträgt $25\text{ nm} \times 31.73\text{ nm} \times 50\text{ nm}$. Für die weitere Bildbearbeitung - z.B. die Dilatation aller Phasen, um mittelgraue Voxel an den Phasengrenzen zu entfernen - wurde die Software Amira 5.4.3 (FEI) verwendet. Für die Analyse der Bilderstapel wurde die Software MAVI (Fraunhofer ITWM) verwendet, die Volumenanteile, Grenzflächen, Tortuositäten und Eulerzahlen der Phasenpartikel berechnet (letztere geben z.B. Hinweise auf Einschlüsse). Für die Berechnung der Dreiphasengrenzlänge wurden zunächst die Tripelvoxel bestimmt, indem jede Phase in der Bildebene (x und y-Richtung) um je ein Pixel dilatiert wurde. Die Pixel, die dadurch in allen drei Phasen enthalten sind, wurden als Tripelvoxel markiert. Die Länge der Tripellinie ist dann $\frac{4}{\pi} \cdot I$, wobei I das Integral der mittleren Krümmung ist. Da die Tripelpunkte sich von Bild zu Bild relativ weit verschieben, bilden sie eher eine Punktwolke als eine durchgängige Linie, weshalb die absoluten Zahlenwerte der Dreiphasengrenzlänge nicht als zuverlässig betrachtet werden sollten. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Elektroden-

Tabelle 3.4: Sprungsonden aus Straßenverkehrsbetrieb.

Bezeichnung	PKW-Marke	Produktionsdatum	Ablagerungen auf Schutzrohr
Nr. 1	PSA Peugeot	11/1999	schwarz (Ruß)
			
Nr. 2	PSA Peugeot	10/1999	schwarz (Ruß)
			
Nr. 3	Opel (DE)	12/2002	unauffällig
			
Nr. 4	Mercedes Benz	04/1999	weiß-gelb
			

strukturen und die Größenordnung der Werte ist hingegen gut bestimmbar. Um die untere Grenze der Dreiphasengrenzlänge abzuschätzen, wurde die Anzahl der Tripelpunkte mit dem Bildabstand von 50 nm multipliziert. Dies entspräche der kürzesten möglichen, senkrecht zur Bildebene liegenden Verbindung zwischen den Punkten.

REM Die REM-Aufnahmen der Modellelektroden wurden an einem Rasterelektronenmikroskop Supra 55VP (Carl Zeiss, Oberkochen) aufgenommen, die REM-Aufnahmen der Sensorelemente von Sprung- und Breitbandsonden an einem Supra 40VP.

3.2.2 ELEKTROCHEMIE AN FESTELEKTROLYTELEKTRODEN

Aufbau des Rohrofenprüfstandes Zur Untersuchung von keramischen Sensorelementen von Sprung- und Breitbandsonden sowie Modellelektroden dient ein Rohrofenprüfstand. Der Prüfstand besteht aus einem Rohrofen CTF12 (Carbolite Gero, Neuhausen), der mit einem Aluminiumoxidrohr und einem gasdichten, ausziehbaren Probenhalter versehen wurde. Es können vier Proben gleichzeitig in den Probenhalter eingesetzt und kontaktiert werden. Der Probenhalter wird in ein im Rohrofen befindliches Aluminiumoxidrohr eingeführt und mit einem Flansch dicht verschlossen. Die Messungen finden bei Temperaturen zwischen 450 °C und 900 °C statt. Das Rohr wird von der gegenüberliegenden Seite mit dem gewünschten Gasgemisch kontinuierlich gespült. Der Gasfluss (ohne H₂O) beträgt, wenn nicht anders angegeben, in allen Experimenten 100 ml min⁻¹. Es stehen hierzu 99.999 % N₂, sowie N₂-O₂-Gemische mit 20.95 % O₂ und 3 % O₂ zur Verfügung. Diese werden über Masseflussregler (Bronkhorst, Ruurlo) geregelt. Die Einstellung sehr genauer Sauerstoffkonzentrationen im 10ppm-Bereich ist mit einer Elektrolysezelle SGM5-EL (Zirox, Greifswald) möglich, die Sauerstoff in das Gasgemisch hinein- oder herauspumpen kann. Über einen Verdampfer („Controlled Evaporator Mixer“, Bronkhorst) kann Wasserdampf zugefügt werden. Um das Kondensieren zu verhindern, ist die Zuleitung zum Rohrofen beheizt.

Impedanzmessungen Die elektrochemischen Messungen werden mit einem Potentiostat/Galvanostat Reference 600 (Gamry, Philadelphia) durchgeführt, der über eine dafür angefertigte Relaismatrix nacheinander die vier Proben ansteuern kann. Als AC-Amplitude für die Impedanzmessungen wurde 30 mV gewählt, da dies den besten Kompromiss zwischen geringem Rauschen im mittel- und hochfrequenten Frequenzbereich und möglichst geringer Auslenkung aus dem Gleichgewicht darstellt. In Zweipunkt-Kontaktierung wird die Impedanz beider Elektroden und des Elektrolyten gemessen,

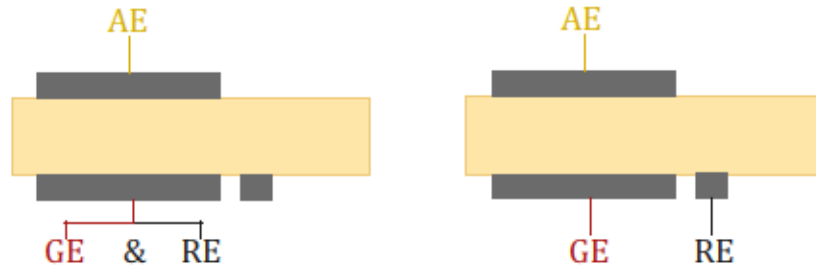


Abbildung 3.2: Anschluss der Modellelektroden an die Ausgänge des Potentiostaten (AE: Arbeitselektrode, GE: Gegenelektrode, RE: Referenzelektrode). Die Impedanz des gesamten Aufbaus wird mit der Zweipunkt-Kontaktierung gemessen (links). Mit der Dreipunkt-Kontaktierung wird eine der Elektroden allein analysiert (rechts).

wohingegen die Dreipunkt-Kontaktierung die Messung einer einzelnen Elektrode ermöglicht (Abb. 3.2).

Hydrothermale Beaufschlagung mit Spannung Während der Experimente in wasserdampfhaltiger Atmosphäre werden alle vier Proben gleichzeitig mit Spannung beaufschlagt, dafür werden vier Betriebselektroniken des Typs ELP1 (Bosch, Stuttgart) verwendet, die mit der Arbeits- und der Gegenelektrode verbunden werden. Die Messung in Abb. 4.47 wurde mit vier Potentiostaten Reference 600 (Gamry, Philadelphia) durchgeführt, um regelmäßige Zwischenmessungen der Impedanz zu ermöglichen. Wenn nicht anders angegeben sind die Bedingungen während der hydrothermalen Beaufschlagung mit Spannung $T = 690\text{ °C}$, $p(\text{O}_2) = 10^{-4}\text{ bar}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 0.1\text{ bar}$, $U_{DC} = -300\text{ mV}$.

Kapazitätsbestimmung mit Chronoamperometrie Hierzu wurde zunächst für 10 s eine Spannung von $+100\text{ mV}$ angelegt, gefolgt von -100 mV . Aus dem Spannungssprung von $\Delta U = 200\text{ mV}$ und der integrierten Ladung, die beim Spannungssprung fließt (abzüglich des DC-Stroms, der durch die Elektrode fließt), wurde über

$$C = \frac{Q}{\Delta U} = \frac{\int I dt}{\Delta U} \quad (3.1)$$

die Kapazität C berechnet.

Cyclovoltammetrie $T > 650\text{ °C}$ Ab 650 °C wird das Auftreten eines Grenzstromes erwartet. Um die damit verbundenen Elektrodenprozesse genauer zu untersuchen, wurde folgendes Messprogramm gefahren:

- Einstellung eines festen Sauerstoffpartialdrucks zwischen $p(\text{O}_2) = 10^{-5}\text{ bar}$ und $2 \cdot 10^{-1}\text{ bar}$.

- Bei jedem $p(\text{O}_2)$ wurden in 25 K-Schritten nacheinander Temperaturen von 800 °C bis 650 °C angefahren.
- Bei jeder Temperatur wurde ein Zweipunkt-Impedanzspektrum und ein Cyclovoltammogramm im Bereich $U = \pm 0.75 \text{ V}$ sowie ein Zweipunkt-Impedanzspektrum gemessen.

Bei geringen Sauerstoffpartialdrücken wird das Auftreten eines Grenzstromes erwartet, der genauer untersucht wurde. Die Cyclovoltammogramme wurden um den Spannungsverlust am Zuleitungs- und Elektrolytwiderstand R_i korrigiert (dieser wurde aus dem hochfrequenten Achsenabschnitt Z_{real} des Impedanzspektrums bestimmt), sodass der Strom über der tatsächlich an den beiden Elektroden abfallenden Spannung U_{El} aufgetragen ist. Im Ursprung zwischen $U_{El} = \pm 25 \text{ mV}$ wurde der Nullpunktswiderstand R_0 bestimmt, bei $U_{El} = 0.3 \text{ V}$ wurde der Grenzstrom I_{Grenz} abgelesen.

Die Elektroden wurden 132 h mit Wasserdampf und Spannung beaufschlagt. Danach wurden die Cyclovoltammogramme erneut aufgenommen.

Zur Überprüfung, ob eine zusätzliche Veränderung durch die Cyclovoltammetrie stattfindet, wurden zwischen den Messschritten Impedanzspektren am Betriebspunkt 690 °C und 10^{-4} bar O_2 gemessen. Die Impedanzspektren wurden auch an identischen Proben aufgenommen, an denen keine zusätzliche Cyclovoltammetrie durchgeführt wurde. Diese Modellelektroden wurden lediglich den unterschiedlichen Atmosphären, Temperaturen und der hydrothermalen Beaufschlagung mit Spannung ausgesetzt. Es zeigt sich in der Impedanzmessung, dass die Cyclovoltammetrie zu keiner Veränderung des Elektrodenwiderstands führt (Abb. 4.20).

Cyclovoltammetrie $T = 450 \text{ °C}$ Bei Temperaturen unter ca. 500 °C treten Sauerstoffspeichereffekte auf, die durch Peaks im Cyclovoltammogramm erkennbar sind. Um dies genauer zu untersuchen, wurden die Elektroden bei 450 °C und einem Gasfluss von 100 ml min^{-1} synthetischer Luft ($p(\text{O}_2) = 0.2 \text{ bar}$) zunächst für eine Haltezeit t_H mit einer positiven Spannung U_H beaufschlagt. Danach wurde der Strom während eines Scans in den negativen Potentialbereich mit einer Scangeschwindigkeit v_{Scan} aufgezeichnet.

3.2.3 ELEKTROCHEMIE AN

FLÜSSIGELEKTROLYTELEKTRODEN

Um die elektrochemische Aktivität der Platinoberfläche der Cermet-Elektroden zu untersuchen, wurde die klassische Cyclovoltammetrie in wässrigem Elektrolyten (hier $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) eingesetzt. Dazu wurde der experimentelle Aufbau in Abb. 3.3 verwendet.

An den Modellelektroden wurden hierzu zunächst die Zuleitungen und die rückseitige Elektrode mit einem Klarlack bestrichen, sodass nur die zu untersuchende Elektrode frei blieb. Bei den Lambdasonden ist bereits eine Isolierschicht aus Al_2O_3 auf den Zuleitungen aufgebracht, sodass auf die Lackierung verzichtet wurde. Die so vorbereitete Probe wurde als Arbeitselektrode in die elektrochemische Zelle eingesetzt. Als Gegenelektrode diente ein Platinblech, als Referenzelektrode eine $\text{Ag}|\text{AgCl}$, $\text{KCl}(\text{ges.})$ -Elektrode. Deren Potential beträgt $E_{\text{Ag}|\text{AgCl}} = +0.197 \text{ V}$ bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode ($a_{\text{H}^+} = 1 \text{ mol l}^{-1}$). Die Messzelle ist abgedichtet und besitzt eine Gaszu- und -ableitung. Durch diese kann die Lösung und die darüber befindliche Atmosphäre vor der Messung mit einem definierten Luft-Stickstoff-Gemisch gespült werden. Die Experimente wurden wie folgt durchgeführt:

- Einsetzen des Sensorelementes in die Messzelle.
- 1 min Ultraschallbad um das Eindringen des Elektrolyten in die Poren sicherzustellen.
- Aktivierung der Elektrode durch wechselndes Anlegen positiver und negativer Spannung in den H_2 - bzw. O_2 -Gasentwicklungsbereichen (nur bei Modellelektroden, nicht bei Lambdasonden, da die Gasbläschen schwerer zu entfernen waren).
- 1 min Ultraschallbad um Gasbläschen zu entfernen.
- Überprüfung der Stabilität der Cyclovoltammogramme durch mehrfaches durchlaufen des Deckschicht-Bereichs (ohne Gasentwicklung, $U = -0.2 \text{ V}$ bis $+1.25 \text{ V}$) vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}$. Bei den Lambdasonden wurden 50 Zyklen ohne Gasentwicklung durchfahren, um ein annähernd konstantes Messergebnis zu erhalten, bei den Modellelektroden ca. 10 Zyklen.
- Aufzeichnung der Deckschichtdiagramme von $U = -0.2 \text{ V}$ bis $+1.25 \text{ V}$ mit $v_{\text{Scan}} = 120 \text{ mV s}^{-1}$.

3.2.4 SILICIUM-VERGIFTUNG

Die Silicium-Vergiftung von Modellelektroden wurde mit Octamethyltrisiloxan (OMTS) durchgeführt. 2 g h^{-1} Octamethyltrisiloxan in 25 gew.% Ethanol wurden bei 80°C verdampft und mit 51 min^{-1} synthetischer Luft in eine auf 120°C beheizte Kammer geleitet. Die Sensorelemente wurden ohne zusätzliche Beheizung oder angelegte Spannung dem Gasstrom ausgesetzt. Von den beiden Elektrodentypen „Mikro“ und „Nano“

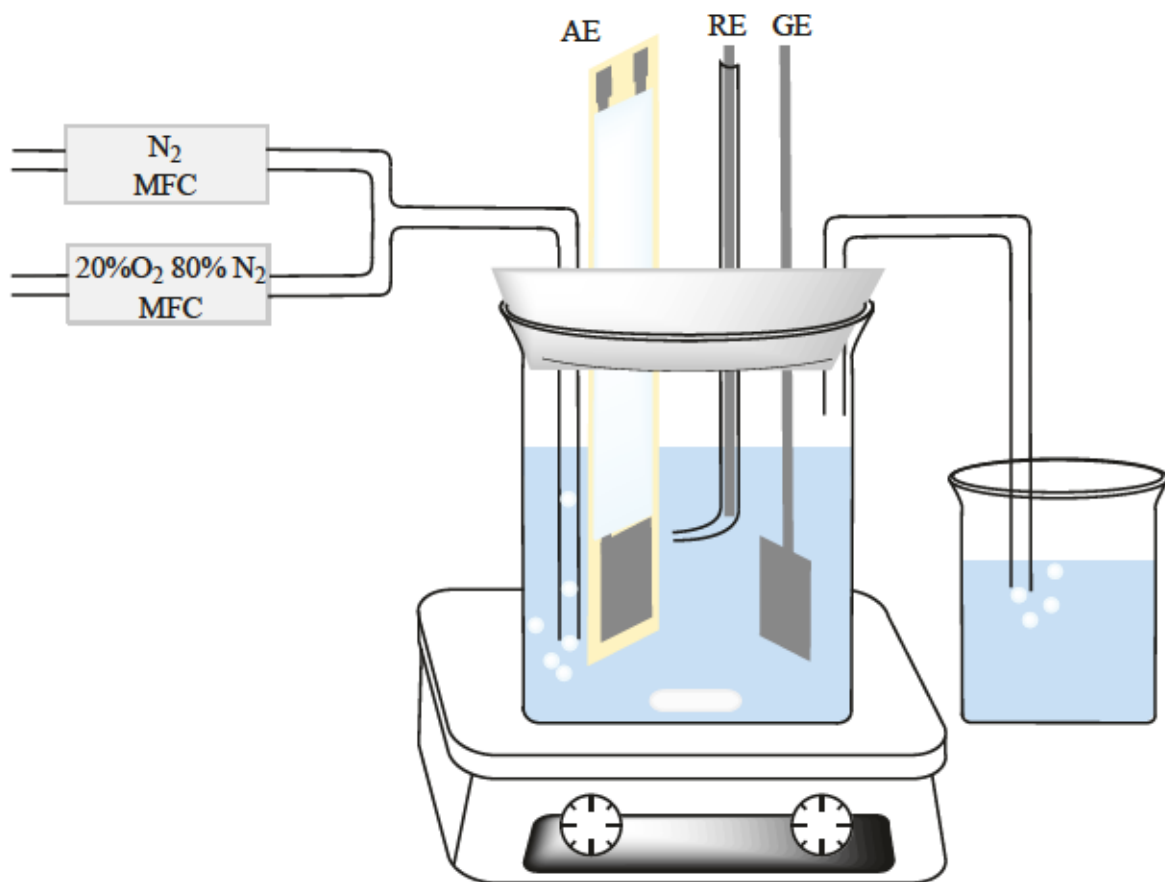


Abbildung 3.3: Experimenteller Aufbau zur Messung von Cyclovoltammogrammen der Cermet-Elektroden (Arbeitselektrode, AE) mit $0.5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ als Elektrolyten. Als Gegenelektrode (GE) dient ein Platinblech, als Referenzelektrode (RE) eine Ag|AgCl, KCl(ges.)-Elektrode.

wurden je 3 Proben für eine Dauer von 4 h und je 3 Proben für 8 h dem Gasstrom ausgesetzt.

3.2.5 MOTORDAUERLAUF

Zehn potentiometrische und zehn amperometrische Sonden wurden über einen Zeitraum von bis zu 1000h hinter einem 2.3l-DC-Kompressor-Benzinmotor betrieben. Der Motor durchfuhr dabei Zyklen von einer Stunde Dauer, in denen drei verschiedene Betriebspunkte gefahren wurden (Abb. 3.4):

- 30 min mageres Abgas ($\lambda = 1.00 - 1.02$ bzw. $U_N = 0.45 \text{ V} - 0.1 \text{ V}$), hohe Leistung, Temperatur je nach Einbauposition 935°C bis 995°C .
- 20 min fettes Abgas ($\lambda = 0.745 - 0.765$ bzw. $U_N \approx 0.9 \text{ V}$), hohe Leistung, Temperatur sinkt ab auf 730°C bis 770°C .

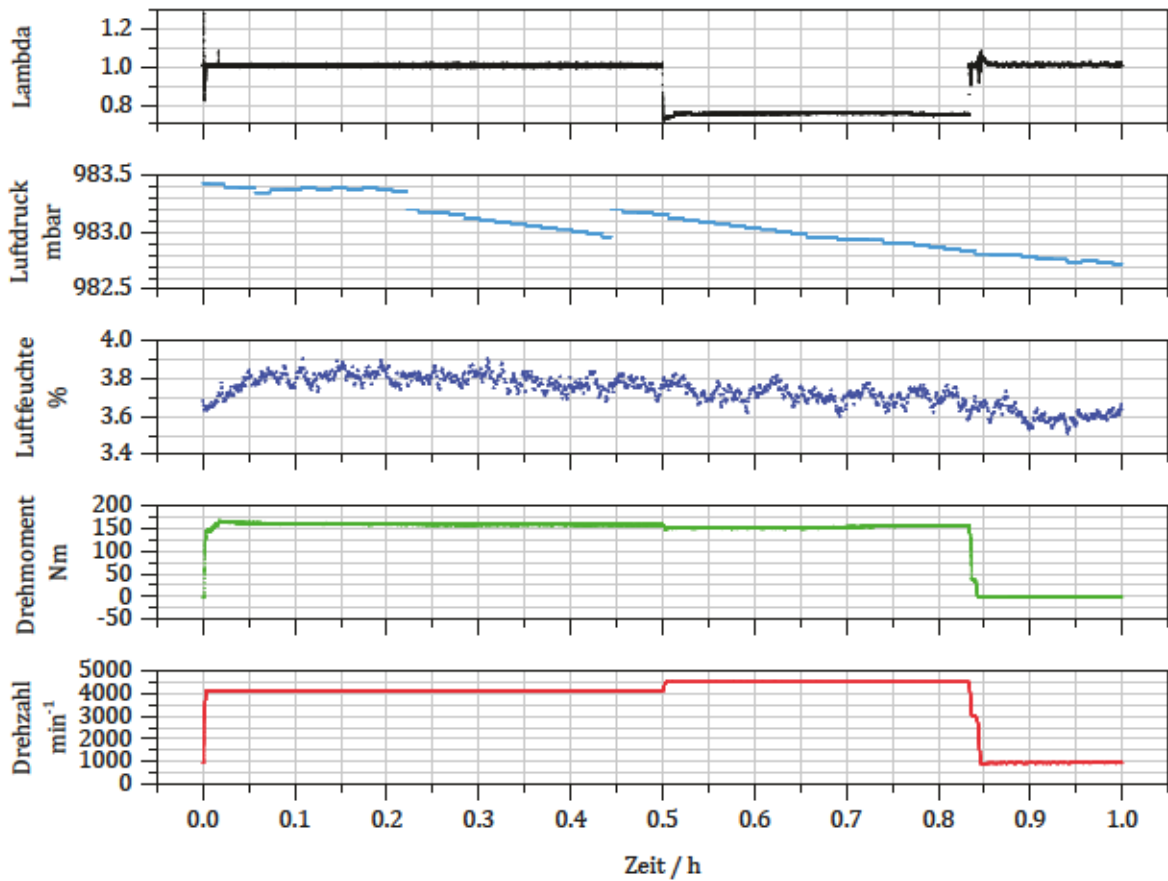


Abbildung 3.4: Betriebsbedingungen während eines einstündigen Zyklus des Motorprüfstandsbetriebs.

- 10 min mageres Abgas ($\lambda = 1.00 - 1.02$ bzw. $U_N = 0.45 \text{ V} - 0.1 \text{ V}$), niedrige Leistung, Temperatur sinkt ab auf 350°C bis 300°C (die höhere Temperatur wurde nun hinten im Abgas gemessen).

Die Temperaturmessung erfolgte 2 cm von der Rohrrinnenwand entfernt mit einem Temperaturfühler im Abgas. Die Luftfeuchte im Abgas betrug zwischen 3.5 % bis 3.9 % H_2O . Alle 50 ms wurde die Spannung der potentiometrischen Sonden bzw. die Spannung U_a der amperometrischen Sonden gemessen, die aus den Gegebenheiten der verwendeten Betriebselektronik resultiert und mit Gl. 3.2 in den Pumpstrom umgerechnet werden kann.

$$I_P/A = \frac{(U_a - 1.5)/V}{17 \cdot 61.9\Omega} \quad (3.2)$$

KAPITEL 4

ERGEBNISSE I - MODELLELEKTRODEN

In diesem Kapitel werden die an den Modellelektrodensystemen gewonnenen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Den fünf verwendeten Verfahren (bildgebende Verfahren, Impedanzspektroskopie, Cyclovoltammetrie an Fest- sowie Flüssigelektrolytelektroden und Chronoamperometrie) ist jeweils ein eigener Abschnitt gewidmet. Jeder Abschnitt enthält zunächst die Ergebnisse, die an neuen Elektroden gewonnen wurden, danach den Vergleich mit gealterten Elektroden und abschließend eine kurze Zusammenfassung und Bewertung der Methode im Hinblick auf ihre Eignung zur Charakterisierung und zur Feststellung von Alterungseffekten.

4.1 BILDGEBENDE VERFAHREN

4.1.1 QUANTITATIVE GEFÜGEANALYSE

Die rekonstruierten Gefüge der Cermet-Elektroden in Abb. 4.1 zeigen ein Netzwerk aus Poren (schwarz), YSZ (grau) und Platin (weiß). Das bei manchen Elektroden in geringen Mengen enthaltene Aluminiumoxid ist sehr feinkörnig, außerdem ähnelt es im REM-Bild farblich der YSZ-Phase. Daher ist es in der Gefügeanalyse nicht identifizierbar.

Auffällig ist, dass die Dreiphasengrenzlänge bei Betrachtung aller Elektroden proportional zur YSZ-Oberfläche ist (Abb. 4.2a). Dies deutet darauf hin, dass die YSZ-Körner vorwiegend gut mit der Platinoberfläche verbunden sind. Die Rekonstruktion von „Nano-C“ legt nahe, dass in diesem Fall feine YSZ-Strukturen in den Poren vorliegen, die zwar eine große Oberfläche bilden, aber keinen Kontakt zu Platin haben. Bei Betrachtung der REM-Aufnahmen fällt auf, dass bei der Herstellung der Druckpasten von „Nano-B“ und „Nano-C“ kleine YSZ-Körner und Poren in das Platin eingearbeitet

wurden. Der Anteil des nicht angebundenen YSZ liegt zwar nur bei 1-3 % (Abb. 4.2b). Ein Teil dieses YSZ könnte trotzdem eine nicht aktive (weil zusammen mit Poren im Platin eingeschlossene) Dreiphasengrenze zum Gesamtergebnis beitragen.

Betrachtet man die typischen Gefügeparameter, die bei der quantitativen Gefügeanalyse bestimmt werden können, so stellt man fest, dass diese weder ausreichen, um die Feinstruktur der Elektroden eindeutig zu beschreiben, noch, um das erwartete Verhalten einer Elektrode vorherzusagen. Dies wird besonders deutlich an den Elektroden „Nano“ und „Nano-C“: Die Gefügeparameter beider Elektroden sind sehr ähnlich (Abb. 4.2), trotzdem unterscheidet sich die Feinstruktur im REM-Bild offensichtlich. Die genannten Gefügeparameter lassen also lediglich eine grobe Einteilung in Elektroden mit hohem oder niedrigem zu erwartendem Widerstand zu. Jedoch vermitteln die 3D-Gefügerekonstruktionen einen guten intuitiven Eindruck von der Struktur der Elektroden und deren möglichen Schwachstellen.

4.1.2 REM

Die REM-Aufnahmen von neuen, hydrothermal und mit Siloxan gealterten Elektroden sind in den Abb. 4.3, 4.4 und 4.5 zu sehen. Hierfür wurden die feinste („Nano“) und die größte („Mikro“) Elektrode ausgewählt. Die beobachteten Phänomene werden im Folgenden besprochen.

Oberflächenstruktur und Belegung der Platinoberfläche Die Platinoberfläche neuer Elektroden erscheint im REM normalerweise glatt. Die in Abb. 4.3 gezeigte neue Nano-Elektrode hat eine solche glatte Oberfläche, die Mikro-Elektrode weist stattdessen bereits Abstufungen und Terrassierungen auf, besonders an den Kanten und Ecken mancher Platinkörner.

Bei der hydrothermal gealterten Mikro-Elektrode sind die Terrassierungen deutlich ausgebildet. Diese sind auf der gesamten Platinoberfläche zu finden und bilden drei- und sechseckige sowie quadratische Terrassen. Bei der Nano-Elektrode hingegen sind Terrassierungen nur vereinzelt zu sehen. Stattdessen ist die Platinoberfläche mit regelmäßig angeordneten Inseln von ca. 100 nm Durchmesser belegt.

Auf der Platinoberfläche der mit Siloxan vergifteten Nano-Elektrode befinden sich Ablagerungen und kleinere Inseln mit ca. 20 nm Durchmesser. Eine von den Kanten der Platinkörner ausgehende Terrassierung ist auch hier zu sehen. Jedoch sind die Terrassierungen nicht mit scharf definierten Winkeln, sondern eher rund ausgeprägt. Die Mikro-Elektrode ist weder stark terrassiert noch mit Inseln belegt. Die Platinkörner sind eher rund und die Oberfläche ist an manchen Stellen mit Verunreinigungen belegt. Diese treten jedoch nicht in regelmäßig angeordneten Inseln, sondern flächig auf.

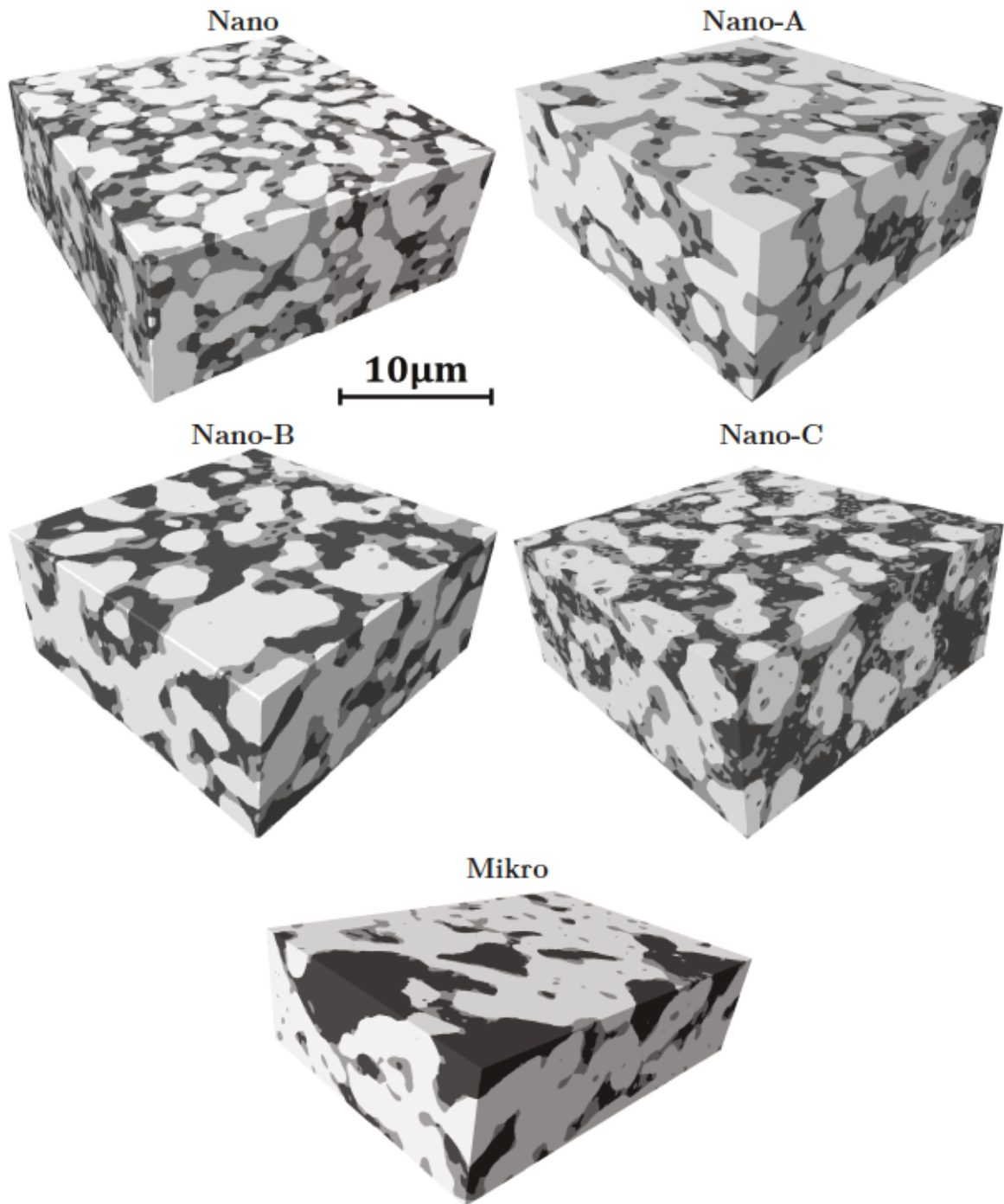


Abbildung 4.1: Gefügerekonstruktion der Cermet-Elektroden. Die drei Phasen sind Poren (schwarz), YSZ (grau) und Platin (weiß).

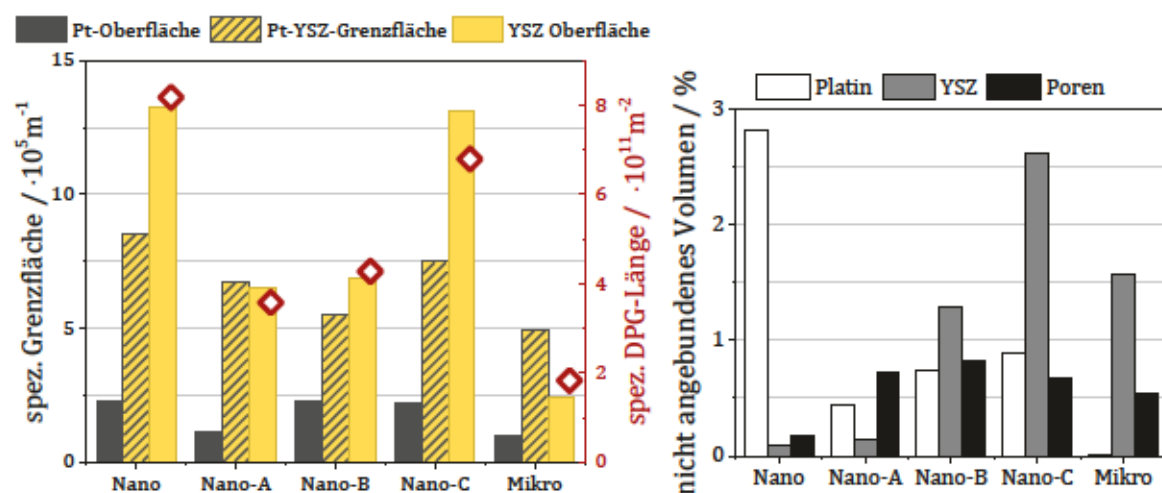
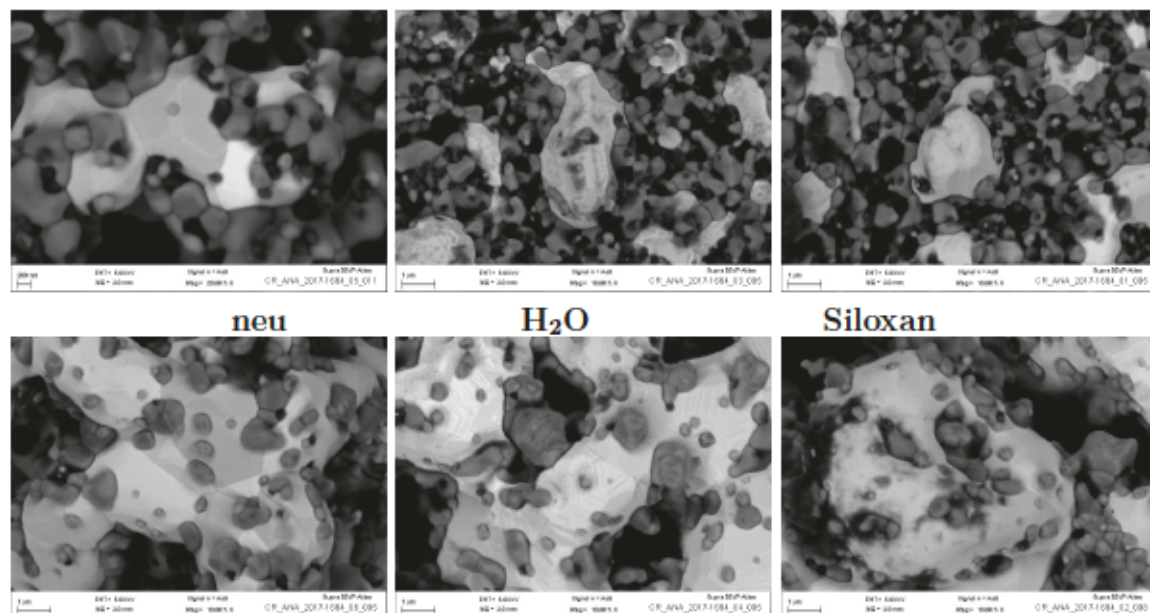


Abbildung 4.2: a Quantitative Gefügeanalyse der verwendeten Elektroden aus REM-Bilderstapeln. Balken stellen die Grenzflächen dar, die Rauten die Dreiphasengrenzlänge. b Nicht angebundene Phasenanteile in den untersuchten Cermet-Elektroden.

Nano-Elektrode



Mikro-Elektrode

Abbildung 4.3: Materialkontrastbilder (Rückstreuelektronen) der Elektroden „Nano“ (oben) und „Mikro“ (unten). Von links nach rechts: Neuzustand, hydrothermal gealtert, mit Siloxan gealtert.

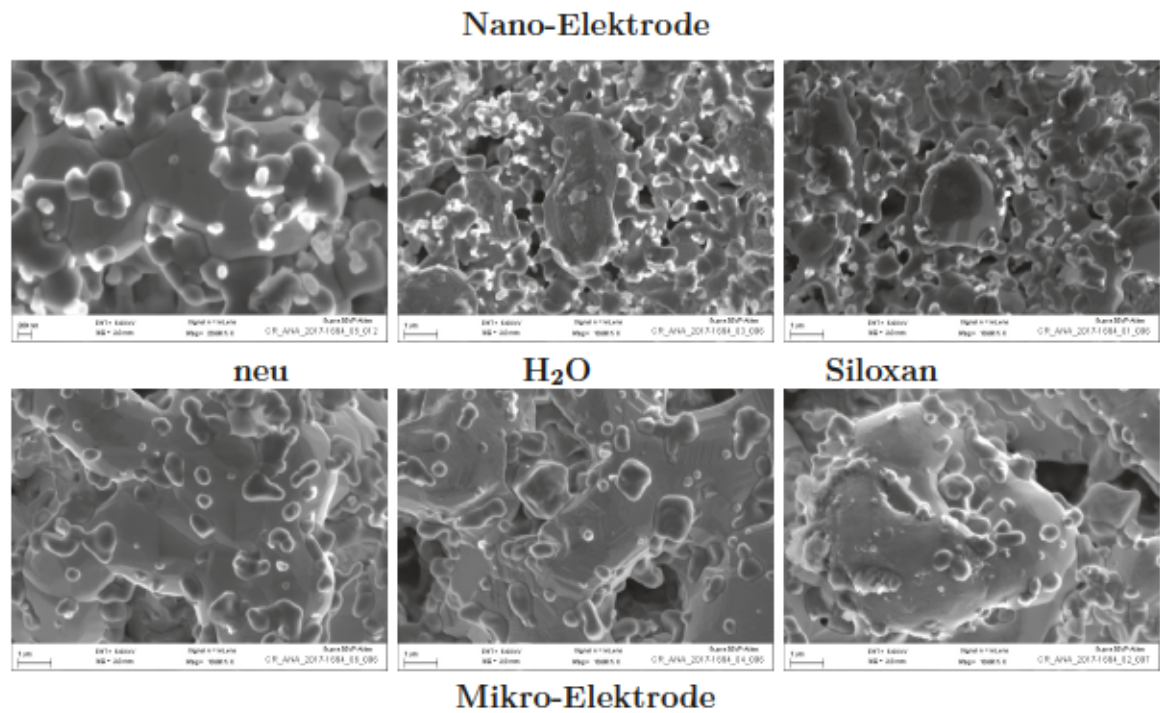


Abbildung 4.4: Topographiekontrastbilder (Sekundärelektronen, Inlens-Detektor) der Elektroden „Nano“ (oben) und „Mikro“ (unten). Von links nach rechts: Neuzustand, hydrothermal gealtert, mit Siloxan gealtert.

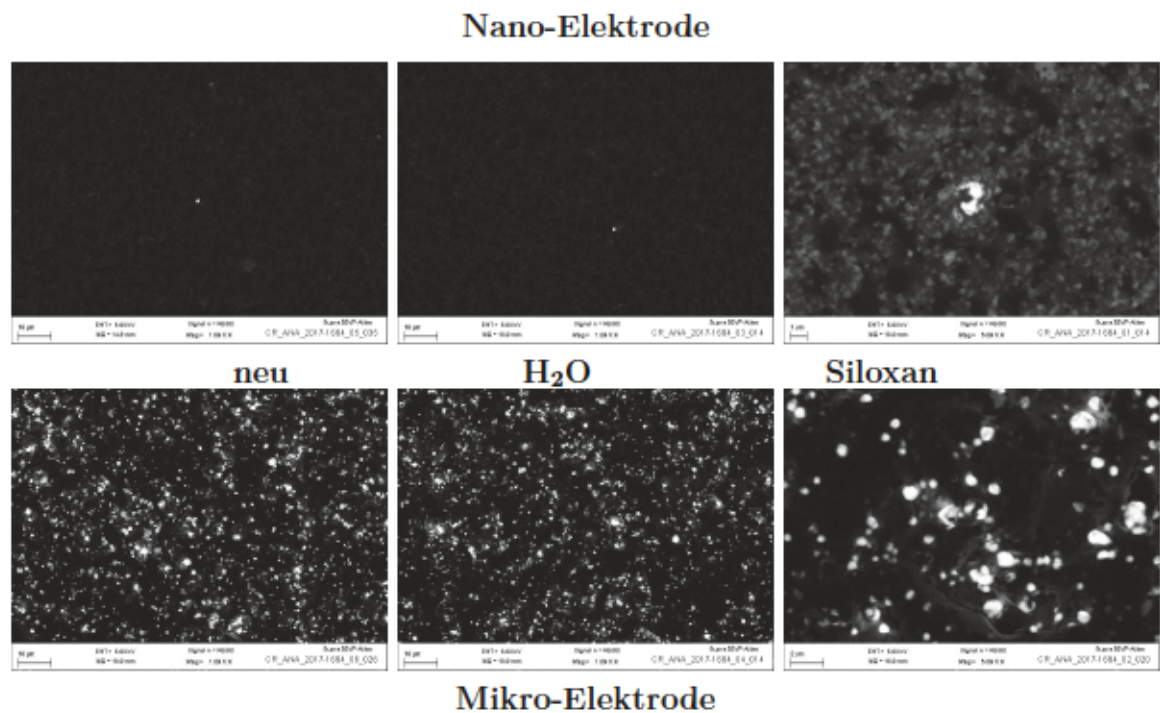


Abbildung 4.5: Kathodolumineszenzbilder (RBSD-Detektor) der Elektroden „Nano“ (oben) und „Mikro“ (unten). Von links nach rechts: Neuzustand, hydrothermal gealtert, mit Siloxan gealtert.

Bei der Mikro-Elektrode wird in der Herstellung monoklines Zirkoniumdioxid und Yttriumoxid verwendet. Während des Sinterns verbinden sich Yttriumoxid und Zirkoniumdioxid zu YSZ. Es bleibt jedoch ein Teil monoklines Zirkoniumdioxid übrig, der wesentlich weniger ionenleitfähig ist. In den Kathodolumineszenz-Bildern (Abb. 4.5) erscheinen diese Körner hell. Die Nano-Elektrode besteht nur aus leitfähigem YSZ und ist daher im Kathodolumineszenzbild dunkel. Durch die Alterung verändert sich der monokline Anteil in beiden Fällen nicht merklich.

Eine Terrassierung von Platinoberflächen tritt bei Temperaturerhöhung und darauffolgender Abkühlung auf, wie z.B. beim Sintern oder einer Laserbehandlung, wobei die Temperatur, Zyklenanzahl und Abkühlgeschwindigkeit einen Einfluss auf die Form der Terrassierung haben können.

Regelmäßige Belegungen der Platinoberfläche in Form von runden, eckigen und länglichen Inseln wurden bereits durch das Anlegen von Spannung unter reduzierender Atmosphäre beobachtet. Hierbei werden YSZ und weitere Bestandteile der Elektrode (Silicium- und Aluminiumoxid) sowie Fremdstoffe (z. B. Magnesiumborat) reduziert und bilden Verbindungen, die sich an der Dreiphasengrenze ablagern, aber auch auf die Platinoberfläche gelangen. Durch eine Umkehr der Spannung werden diese wieder oxidiert, verbleiben jedoch als Inseln auf der Platinoberfläche. Die hier auftretenden Inseln bei der mit Siloxan gealterten Nano-Elektrode könnten darauf zurückzuführen sein. Jedoch wurde diese Elektrode weder während noch nach der Siloxan-Behandlung unter Spannung betrieben.

Der Vergleich der Elektroden zeigt, dass die Feinstruktur einen Einfluss auf die Art der Alterungseffekte hat. Dies kann an einer veränderten Stromdichte in der jeweiligen Struktur bei gleicher angelegter Spannung liegen. Außerdem ist die Art und Menge der in den Ausgangsrohstoffen enthaltenen Verunreinigungen in den Elektroden unterschiedlich, sodass sich unterschiedlich starke Belegungen auf der Platinoberfläche bilden. Die Mikro-Elektrode zeigt eine stärkere, flächigere Belegung und ausgeprägtere Terrassierung als die Nano-Elektrode, was eine stärkere Alterung der Platinoberfläche impliziert. Der monokline Anteil der YSZ-Phase verändert sich durch die Alterung bei beiden Elektroden nicht merklich.

4.1.3 FESTSTELLUNG DER ALTERUNG MIT BILDGEBENDEN VERFAHREN

Die quantitative Gefügeanalyse vermittelt einen anschaulichen Eindruck von der Feinstruktur der Elektroden und der Größe wichtiger Feinstrukturparameter (Dreiphasengrenzlänge, Oberflächen und Grenzflächen). Die Parameter reichen jedoch nicht für

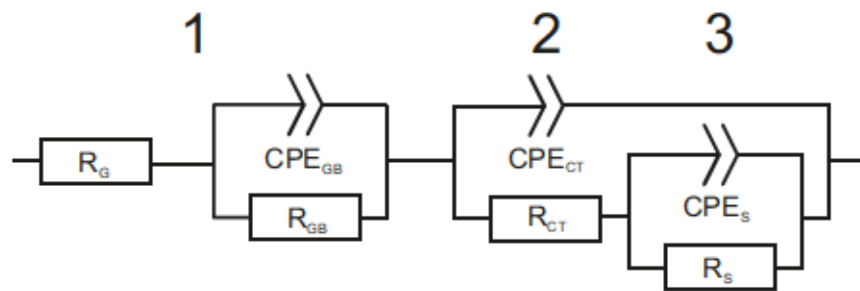


Abbildung 4.6: Verwendeter Ersatzschaltkreis nach Vonau [6] zur Interpretation der Impedanzspektren. Beginnend bei hohen Frequenzen wurden die beobachteten Elektrodenprozesse interpretiert als 1 Ionischer Transport von Sauerstoffionen im YSZ-Elektrolyten, getrennt nach Korn- (G = Grain) und Korngrenzanteil (GB = Grain Boundary) 2 Ladungsdurchtritt (CT = Charge Transfer) 3 Adsorption und Diffusion von Sauerstoff auf Platin (S = Surface).

die eindeutige Beschreibung der elektrochemischen Aktivität einer Elektrode aus. Da das Verfahren sehr aufwendig ist, und Veränderungen der Feinstruktur durch die Alterung auf dieser Auflösungsebene (50 nm) nicht erwartet werden, wird das Verfahren hier nicht zur Charakterisierung gealterter Elektroden eingesetzt.

Die Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht es, Veränderungen an der Form und Belegung der Platinoberfläche festzustellen, sowie den monoklinen Anteil des YSZ abzubilden. Dadurch liefert sie wichtige Hinweise auf die Auswirkungen der Alterung auf die Elektroden.

4.2 IMPEDANZSPEKTROSKOPIE

4.2.1 TYPISCHE CHARAKTERISTIKA DER SPEKTREN

Zur Interpretation der Impedanzspektren wurde der Ersatzschaltkreis in Abb. 4.6 verwendet. Typische Impedanzspektren und zugehörige Nyquistplots sind in Abb. 4.7 zu sehen.

Elektrolyt Der hochfrequente Halbkreis im Nyquistplot tritt unterhalb von ca. 690 °C auf und wird dem Korngrenzenanteil der YSZ-Elektrolytschicht zugeschrieben. Der Kornanteil ist nur bei noch tieferen Temperaturen (unter 400 °C) messbar. Die Aktivierungsenergie des YSZ-Kornwiderstands beträgt unabhängig von der Elektrodenfeinstruktur 0.9 ± 0.03 eV, die des Korngrenzwiderstands 1.05 ± 0.02 eV (Abb. 4.8) Oberhalb von 500 °C ist die Auswertung der Aktivierungsenergie des Korngrenzwiderstandes nicht mehr sinnvoll möglich. Die Aktivierungsenergie von YSZ hängt von dessen Struk-

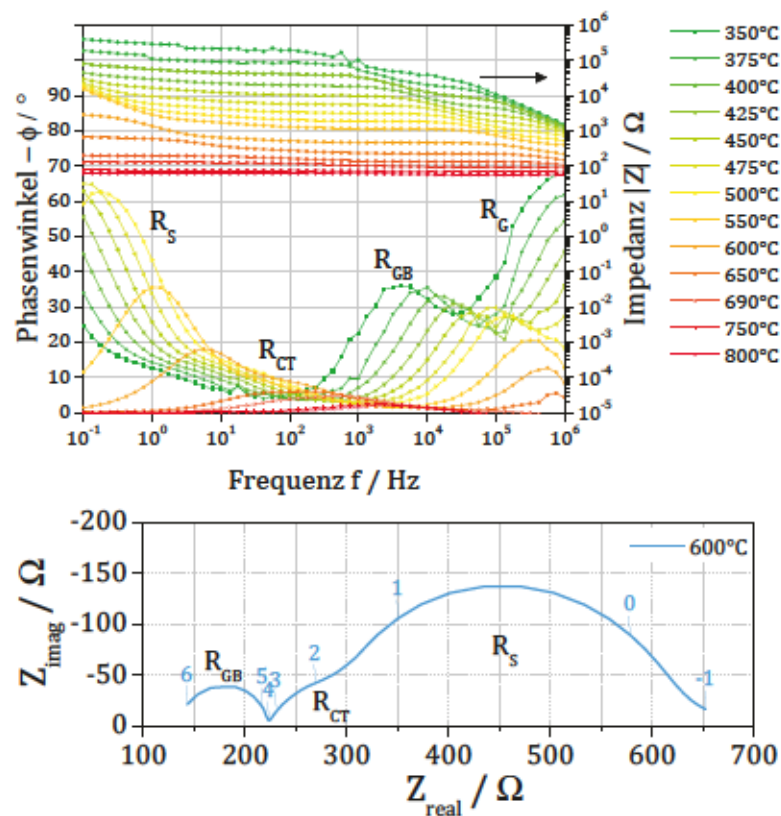


Abbildung 4.7: Typische Impedanzspektren über einen weiten Temperaturbereich. Bei Temperaturen unter 650 °C sind außer den Elektrodenprozessen auch Transportprozesse im YSZ-Elektrolyten messbar (hochfrequenter Halbkreis im Nyquistplot). Die Zahlen im Nyquistplot geben den Logarithmus der Frequenz in Hz an (Zweipunktmessung, $p(\text{O}_2) = 0.2 \text{ bar}$)

tur und Korngrößen ab. Beispielhafte Literaturwerte sind 0.79 eV für 8 mol % YSZ [34], 0.8 eV bis 0.9 eV für 4 mol % YSZ [68] und 0.93 eV bis 1.15 eV für 9.5 mol % YSZ mit verschiedenen Korngrößen bis hin zu Einkristallen [69]. Aluminium an Korngrenzen erhöht die Ionenleitfähigkeit, wohingegen Silicium sie verkleinert [70]. Die hier verwendeten Elektrodensysteme bestehen aus polykristallinem 4.5 mol % YSZ im Festelektrolyten, und Silicium ist nur im ppm-Bereich enthalten. Die hier genannten Literaturwerte von 0.8 eV bis 0.9 eV sowie die von Stübner [71] zusammengetragenen Literaturwerte im Bereich 0.74 eV bis 1.04 eV passen somit gut zu den gemessenen Aktivierungsenergien. Absolutwerte des Widerstandes von $50 \Omega \text{ cm}$ bis $56 \Omega \text{ cm}$ [72, 73] für 3 mol % YSZ bei 800 °C liegen in derselben Größenordnung wie die hier aus Abb. 4.8 extrapolierten Werte von $22 \Omega \text{ cm}$ für die Korn- und $27 \Omega \text{ cm}$ für die Korngrenzleitfähigkeit.

Elektrode Oberhalb von 550 °C sind ein mittelfrequenter und ein niederfrequenter Prozess in den Impedanzplots sichtbar. Beide werden Widerständen in der Cermet-Elektrode – Ladungsdurchtritt R_{CT} und colimitierte Adsorption und Oberflächendif-

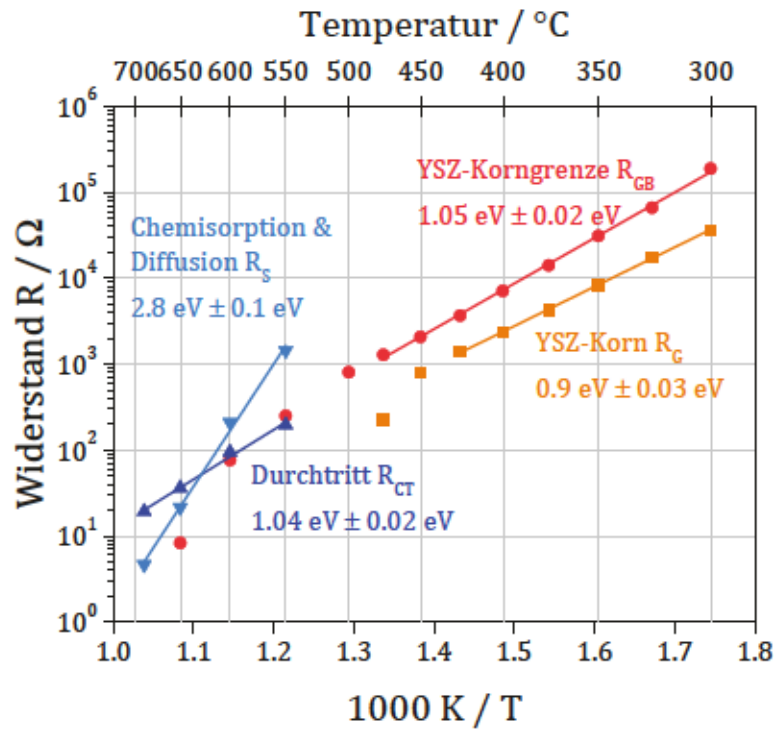


Abbildung 4.8: Abhängigkeit der Widerstände aller Elektrodenprozesse von der Temperatur (Zweipunkt-EIS, $p(\text{O}_2) = 0.2$ bar, Nano-Elektrode).

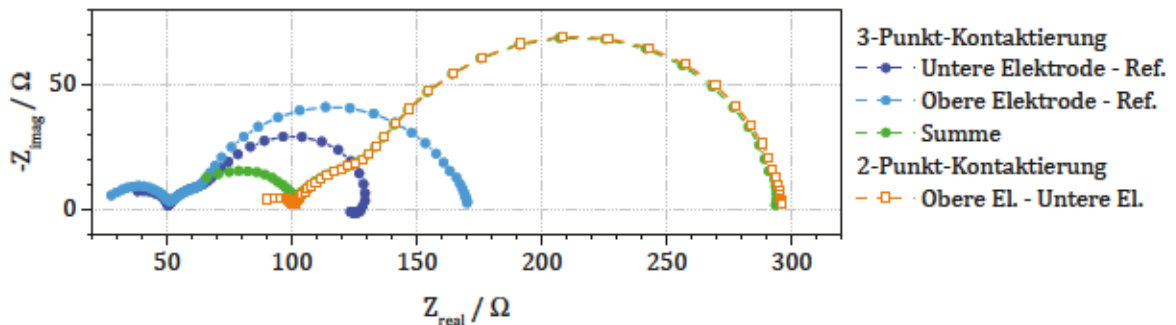


Abbildung 4.9: Die Impedanzmessung bei Dreipunkt-Kontaktierung je einer der Elektroden gegen die Referenzelektrode (blau), deren Summe (grün), und die Impedanzmessung bei Zweipunkt-Kontaktierung der beiden Elektroden (690°C , $p(\text{O}_2) = 10^{-4}$ bar). Signifikante Abweichungen treten lediglich im hochfrequenten Teil auf. Zur Kontaktierung s. Abb. 3.2.

fusion R_S – zugeordnet. In Summe bilden die beiden Widerstände den Elektrodenwiderstand R_{El} .

Die hier vorgenommene Unterscheidung in Elektrolyt- und Elektrodenanteile wird durch den Vergleich von Zweipunkt- und Dreipunkt-Messungen derselben Probe bestätigt. Abb. 4.9 zeigt, dass die Summe der Impedanzmessungen der beiden Elektroden gegen die kleinere Referenzelektrode zusammen fast genau der Zweipunkt-Impedanzmessung entsprechen. Lediglich im hochfrequenten (Elektrolyt-)Anteil gibt es Abweichungen. Bedingt durch den asymmetrischen Probenaufbau entsprechen die Elektrolyt-Anteile aus den Dreipunkt-Messungen in Summe nicht der Impedanz des gesamten Elektrolyten. Die Elektrodenanteile stimmen jedoch überein.

Die beiden Elektrodenwiderstände R_S und R_{CT} sind in Abb. 4.10 in Abhängigkeit von Temperatur und $p(\text{O}_2)$ dargestellt. Der niederfrequente Adsorptions- und Diffusionswiderstand R_S ist deutlich temperatur- und $p(\text{O}_2)$ -abhängig. Die zugehörige Aktivierungsenergie ist daher ebenfalls von $p(\text{O}_2)$ abhängig (Abb. 4.11). Der mittelfrequente Ladungsdurchtrittswiderstand ist weniger vom Sauerstoffpartialdruck abhängig, und die Aktivierungsenergie für den Ladungsdurchtritt liegt zwischen 0.85 eV bis 1.25 eV. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den in Kap. 2 genannten Literaturwerten von 0.75 eV bis 1.63 eV [43].

Dass R_{CT} bei hohen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken limitierend wird, wurde bereits von Mitterdorfer festgestellt [17]. Dort wird als Bereich $T > 800^\circ\text{C}$ und $p(\text{O}_2) > 10^{-2}$ bar genannt. Bei den hier vorliegenden Daten ist dieser Bereich bis hinab zu 600°C ausgedehnt.

Der Widerstand der Oberfläche für die Bewegung von adsorbiertem Sauerstoff ist ein thermisch aktivierter Prozess, da die Aktivierungsenergie für die Diffusion aufgebracht werden muss. Gleichzeitig spielt aber die Oberflächenbedeckung eine große Rolle [19, 74, 75]. Diese ist bei niedrigen Temperaturen und hohen Partialdrücken so groß, dass sie zu einem höheren Widerstand führt, da die adsorbierten Sauerstoffatome mehr Sprungversuche benötigen, um sich auf der Oberfläche bewegen zu können. Da für jeden erfolgreichen Sprung ein adsorbierter Sauerstoff und eine benachbarte Leerstelle vorhanden sein muss, ist die Wahrscheinlichkeit dafür von $\theta \cdot (1 - \theta)$ abhängig, wobei θ der Bedeckungsgrad ist. Das bei einem mittleren Bedeckungsgrad entstehende Maximum des reziproken Widerstands (Abb. 4.12a) verschiebt sich mit der Temperatur, da mit steigender Temperatur weniger Sauerstoff auf Platin adsorbiert. Daraus kann die Adsorptionsenthalpie bestimmt werden [19]. Dazu wurden die Steigungen zwischen den Messpunkten über $\ln p(\text{O}_2)$ aufgetragen und das Maximum des reziproken Widerstands $p_{max}(\text{O}_2)$ aus der Nullstelle der Ausgleichsgeraden bestimmt. Die Arrhenius-Auftragung von $p_{max}(\text{O}_2)$ (Abb. 4.12b) ergibt die Adsorptionsenthalpie ΔH_{ad} . Diese wurde zu 1.86 eV bestimmt und ist in guter Übereinstimmung mit dem

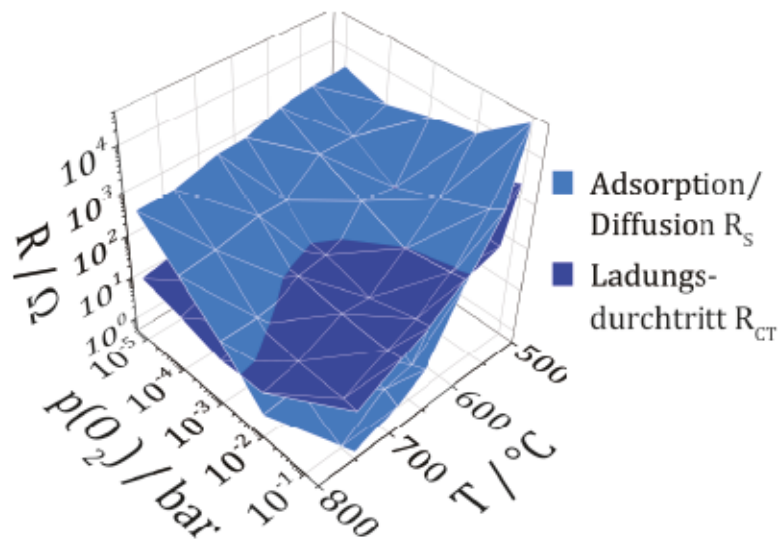


Abbildung 4.10: Abhängigkeit der Elektrodenwiderstände von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck: Der Adsorptions-/Oberflächendiffusionswiderstand (hellblau) besitzt ein Minimum, das sich mit der Temperatur verschiebt, der Durchtrittswiderstand (dunkelblau) ist nur wenig von $p(\text{O}_2)$ abhängig. (Zweipunkt-EIS, neue Elektrode „Nano-A“).

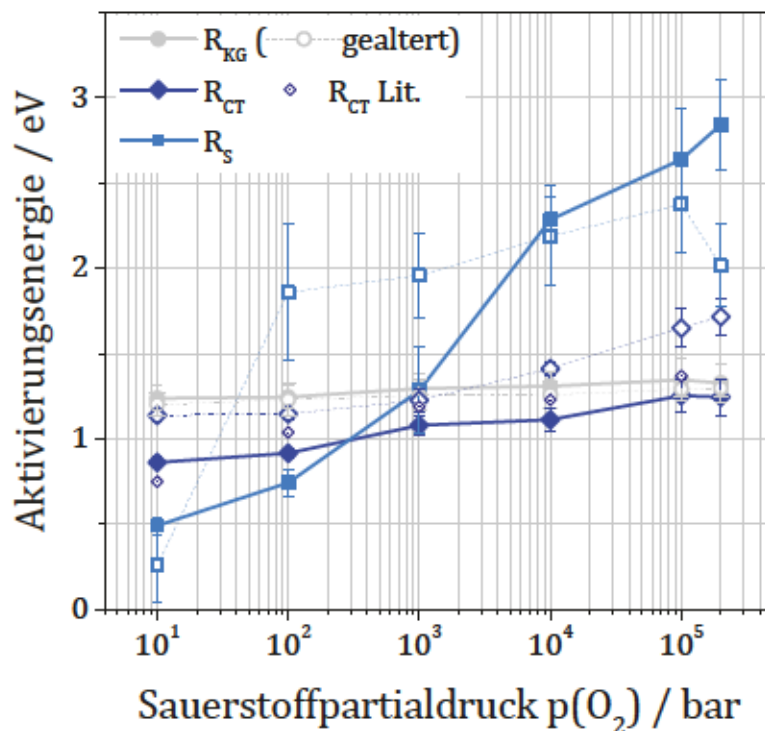


Abbildung 4.11: Aktivierungsenergien der Elektrodenprozesse vor und nach hydrothermalen Alterung. Die Aktivierungsenergie des niederfrequenten Adsorptions-/Diffusionswiderstands R_s ist stark vom Sauerstoffpartialdruck abhängig, die des Durchtrittswiderstands R_{CT} jedoch nur wenig (Dreipunkt-EIS, Elektrode „Nano-A“). Literaturwerte aus [43].

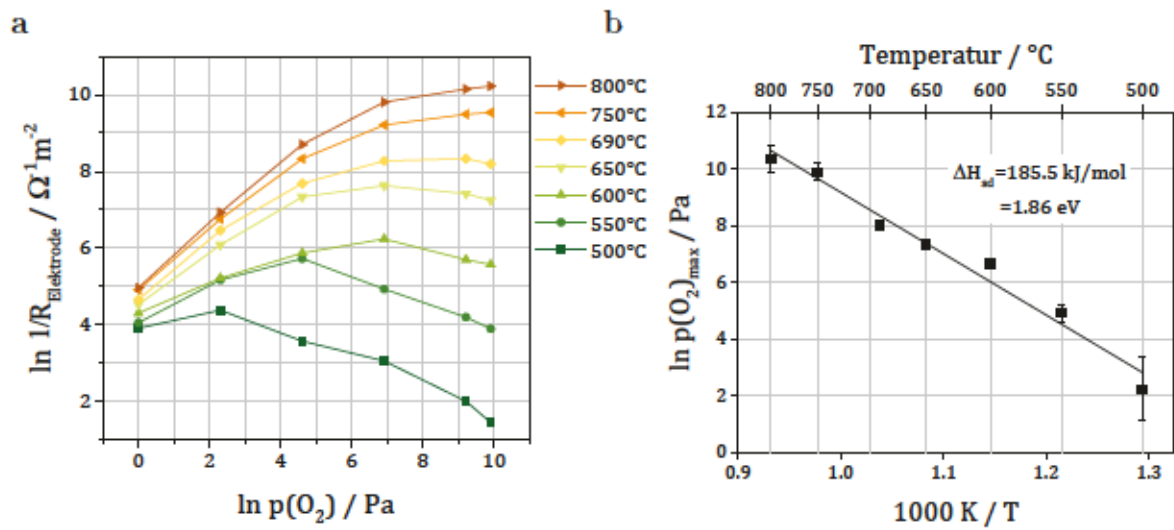


Abbildung 4.12: Neue Nano-Elektrode, Dreipunkt-EIS: a Verschiebung des Maximums des reziproken Elektrodenwiderstands mit der Temperatur. b Bestimmung der Adsorptionsenthalpie.

von Okamoto [19] ermittelten Wert von 1,87 eV. In gealtertem Zustand ist das Maximum des reziproken Widerstands nicht mehr so stark temperaturabhängig, und die Adsorptionsenthalpie wurde zu 1,25 eV bestimmt (Abb. 4.13).

Aus der Steigung in einer solchen Auftragung kann nach Gl. 2.17 die Reaktionsordnung n bestimmt werden, die im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vorliegt (Abb. 4.14). Werte von $\pm 1/4$, wie sie nahe des Maximums auftreten, deuten auf die Ladungsdurchtrittsreaktion in Kombination mit dissoziativer Adsorption hin [19]. Dies passt zu den mit Impedanzspektroskopie bestimmten Widerstandsverhältnissen in Abb. 4.10. Dort dominiert der Ladungsdurchtrittswiderstand R_{CT} im Bereich des Widerstandsminimums der Elektrode. Bei niedrigem $p(\text{O}_2)$ ist $n = 0,8$. Dies liegt höher als der häufig beobachtete Wert $n = \pm 1/2$ [74], der für ein Vorherrschen der Oberflächendiffusion nach dissoziativer Adsorption erwartet wird. Offenbar beeinflusst ein weiterer Prozess mit größerer Reaktionsordnung die Reaktionsgeschwindigkeit. Hierfür kommt der Antransport von O_2 über die Gasphasendiffusion in Betracht, bei dem die Reaktionsordnung $n = 1$ ist. Durch eine kombinierte Reaktion (Co-Limitierung) aus den beiden Prozessen Gasphasendiffusion und Oberflächendiffusion kann der experimentell bestimmte Wert für n erklärt werden.

Bisquert-Ersatzschaltkreis Unterschiedliche Ersatzschaltbilder können für die Interpretation desselben Impedanzspektrums herangezogen werden. Die Wahl eines bestimmten Ersatzschaltbildes muss daher mit dem Verhalten der Elektrodenwiderstände unter verschiedenen Bedingungen begründet werden.

Das Ersatzschaltbild nach Bisquert [57] bezieht den ionischen Transport in der Cermet-

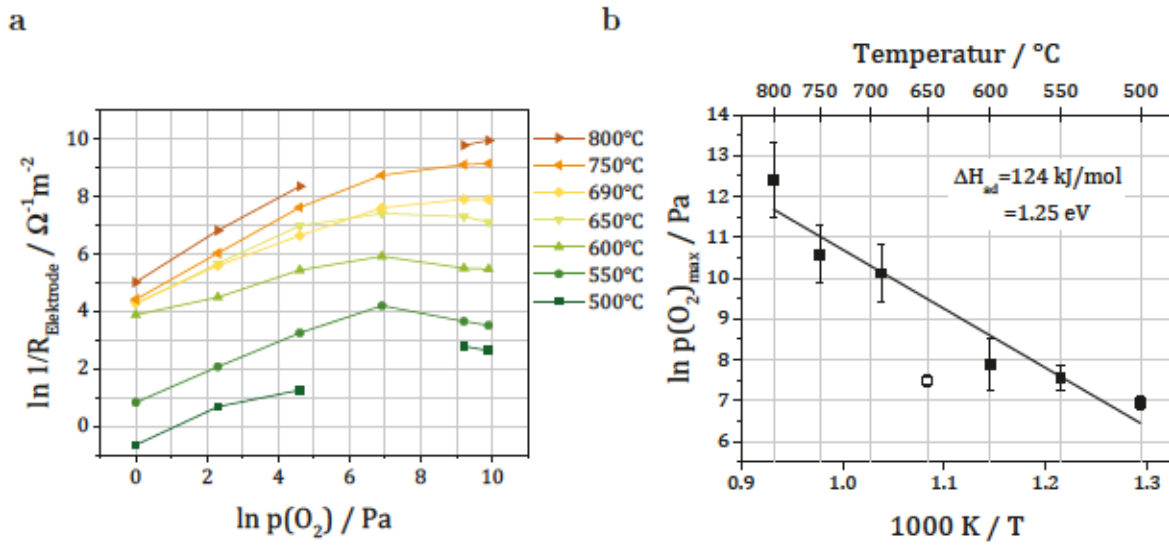


Abbildung 4.13: Hydrothermal gealterte Nano-Elektrode, Dreipunkt-EIS a Verschiebung des des Maximums des reziproken Elektrodenwiderstands mit der Temperatur. b Bestimmung der Adsorptionsenthalpie.

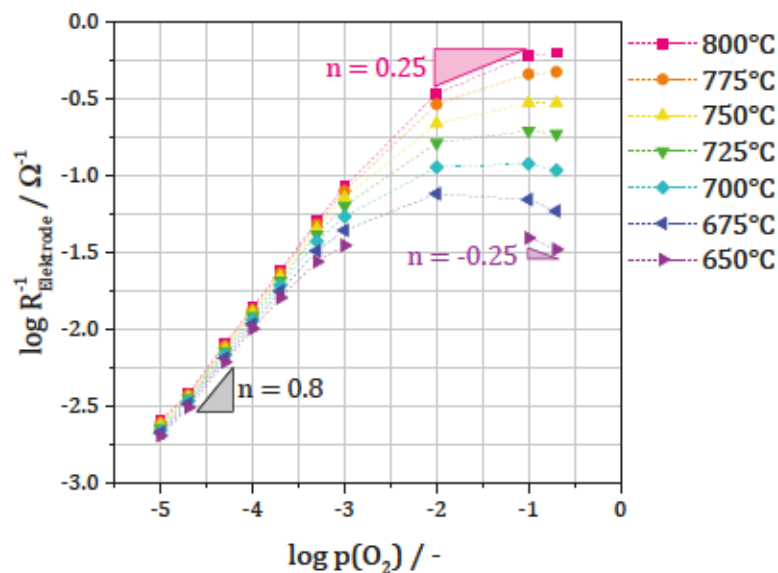


Abbildung 4.14: Abhängigkeit des reziproken Elektrodenwiderstands vom Sauerstoffpartialdruck (Zweipunktmessung, d.h. beide Elektroden). Aus der Steigung n lassen sich Rückschlüsse auf die Reaktionsordnung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ziehen.

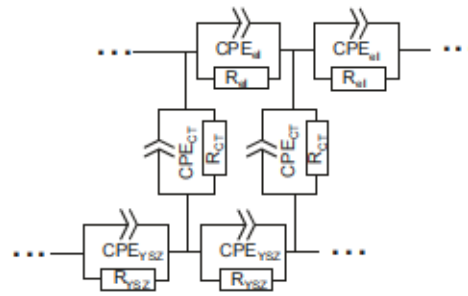


Abbildung 4.15: Alternativer Ersatzschaltkreis nach Bisquert [57].

Struktur der Elektrode als eignes RC-Glied mit ein. Zusammen mit dem RC-Glied, das für die Durchtrittsreaktion steht, bilden sie eine Art Leiter. Der zweite Holm der Leiter wird durch den elektrischen Transportwiderstand im Platin gebildet. Dieser ist im Vergleich sehr gering und wird daher in der folgenden Interpretation vernachlässigt.

Im Gegensatz zu dem Schaltbild in Abb. 4.6 ist die Adsorption und die Oberflächendiffusion von Sauerstoff auf Platin in diesem Modell nicht vertreten. Sie müsste eine zweite, mit dem RC-Glied des Durchtrittswiderstands verschachtelte Leiter bilden. Da allerdings nur zwei Elektrodenprozesse in den Impedanzspektren auflösbar sind, ist die Zuordnung aller drei Prozesse (Oberflächenprozesse, Durchtritt, ionischer Transport im Cermet) sowieso nicht möglich.

Die Verwendung des Bisquert-Ersatzschaltbildes für die Interpretation der Impedanzmessungen führt zu folgenden Ergebnissen:

- Der ionische Transport ist erwartungsgemäß stark temperaturabhängig mit einer Aktivierungsenergie von ca. 0.75 eV bis 1.3 eV. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten (S. 40 und [76]). Bei mittleren $p(\text{O}_2)$ ist die Aktivierungsenergie geringer. Der Absolutwert R_{YSZ} wurde beispielhaft aus einem Fit bei 800 °C und 10^{-4} bar O_2 bestimmt und beträgt 650 $\Omega \text{ cm}$ (bezogen auf den YSZ-Anteil der gedruckten Elektrodenfläche aus Abschnitt 4.1.1). Dieser Wert ist deutlich zu hoch für 8 mol % YSZ, Literaturwerte liegen zwischen 30 $\Omega \text{ cm}$ bis 40 $\Omega \text{ cm}$ [34, 77, 78]. Die Messungen des YSZ-Korn- und Korngrenzwiderstands in Abb. 4.8 ergeben bei Extrapolation auf 800 °C und Berücksichtigung des Elektrolytvolumens $R_{\text{YSZ}} = 45 \Omega \text{ cm}$. Der etwas höhere Wert im Vergleich zur Literatur resultiert daraus, dass es sich (bei der Interpretation als Bulk-Elektrolyt) um schwächer dotiertes 4.5 mol % YSZ handeln kann. Der Beitrag des ionischen Transports zur Impedanz ist oberhalb von ca. 600 °C nur noch als realer Achsenabschnitt in den Impedanzspektren vorhanden.
- Die Durchtrittsreaktion ist stark vom Sauerstoffpartialdruck abhängig. Die Temperaturabhängigkeit ist eher gering mit einer Aktivierungsenergie von 0.25 eV.

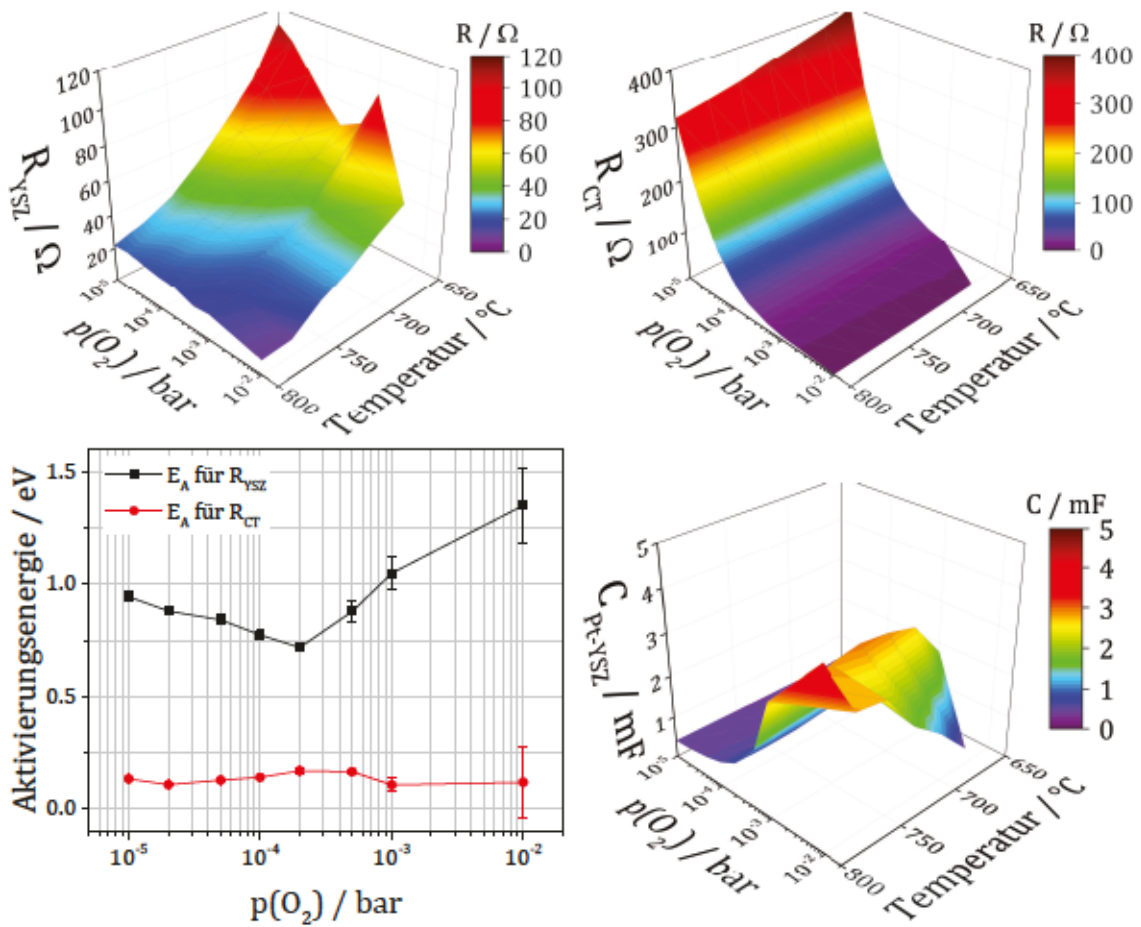


Abbildung 4.16: Widerstände R_{YSZ} und R_{CT} , deren Aktivierungsenergien, sowie Doppelschichtkapazität C_{Pt-YSZ} bei Verwendung des Bisquert-Modells.

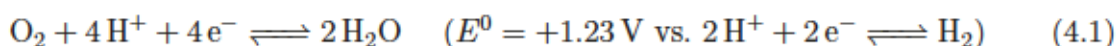
Dieser Wert ist verglichen mit Literaturangaben deutlich zu niedrig und müsste bei ca. 1 eV liegen [43]. Der Widerstandswert aus dem Fit wurde auf die Dreiphasenlinienlänge in der Elektrode bezogen, was $55 \Omega \cdot 126 \text{ m} = 6.93 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}$ ergibt. In der Literatur findet sich $1.48 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}$ (extrapoliert aus [43]).

- Die Doppelschichtkapazität der Grenzfläche zwischen Pt|YSZ ist kaum temperaturabhängig. Sie steigt mit dem Sauerstoffpartialdruck und zeigt ein Maximum bei 10^{-3} bar O_2 . Die Absolutwerte liegen bezogen auf die Pt|YSZ-Fläche aus der Gefügeanalyse um eine Größenordnung, bezogen auf die Druckfläche sogar zwei Größenordnungen über den zu erwartenden Literaturwerten von $20 \mu\text{F cm}^{-2}$ bis $70 \mu\text{F cm}^{-2}$ [3].

Insgesamt wird das Bisquert-Ersatzschaltbild den Messergebnissen nur partiell gerecht, weshalb es im Folgenden nicht für die Interpretation der Ergebnisse verwendet wird.

Einfluss von Wasserdampf Der Einfluss von Sauerstoff- und Wasserdampfpartialdruck der Atmosphäre auf die Elektrodenimpedanz ist in Abb. 4.17 zu sehen. Durch die Verringerung des Sauerstoffpartialdruckes erhöht sich – wie in diesem Sauerstoff-Partialdruckbereich erwartet – der Widerstand (leere Symbole). Durch die Zugabe von 10% Wasser erhöht sich der Gesamtfluss auf 110 ml min^{-1} . Dieser Einfluss wird jedoch als vernachlässigbar eingeschätzt, da selbst die Erhöhung des trockenen Gasflusses auf 140 ml min^{-1} nur eine sehr geringe Widerstandsänderung ergab. Die Zugabe von Wasser führt zu einem kleineren Widerstand R_S beider Elektroden. Der Widerstand der Kathode ist im Vergleich zur Anode unter diesen Bedingungen um ca. 5Ω größer bei der Nanoelektrode (bei einem Absolutwert von 30Ω bis 50Ω) und 10Ω größer bei der Mikroelektrode. Der Widerstand R_{CT} der Kathode ist ebenfalls etwas größer als der der Anode, wird aber durch Sauerstoff- und Wasserdampfpartialdruck der Atmosphäre nicht beeinflusst (Absolutwerte 2Ω bis 3Ω).

Der Einfluss der Biasspannung in wasserhaltiger Atmosphäre wurde bereits von Vonau [6] untersucht. Hierbei wurde ein bei geringer Biasspannung erhöhter Widerstand gefunden, der ab einer Biasspannung von 0.5 V durch Wasserzersetzung auf der Elektrode wieder absinkt. Da in diesem Fall an beiden Elektroden dieselbe Reaktion



in unterschiedlicher Richtung stattfindet, gibt es keine thermodynamische Zersetzungsspannung. Der Beginn der Wasserzersetzung bei 0.5 V ist auf die kinetische Überspannung zurückzuführen. Im Experiment von Vonau wurde bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0.2 bar gemessen, sodass die Oberfläche mit Sauerstoff bedeckt ist, und Wasser einen blockierenden Einfluss auf die Elektrodenoberfläche hat. In den in dieser Arbeit gewählten sauerstoffarmen Bedingungen (10^{-4} bar O_2) ist hingegen wenig Sauerstoff adsorbiert, Wasser hat damit zunächst keinen blockierenden Einfluss, da vermutlich noch genügend freie Oberfläche zur Verfügung steht. Wasser erniedrigt hierbei sogar den Widerstand, wobei der zugrunde liegende Mechanismus unklar ist. Ein begünstigender Einfluss von Wasser auf die Oxidation von CO auf Au-Oberflächen wurde mit der Bildung von OH_{ad} -Spezies begründet [79], die sich aus H_2O und O_{ad} mit einer sehr niedrigen Aktivierungsenergie bilden können. Sie stellen zusätzlichen Sauerstoff zur Verfügung und besitzen zudem eine niedrige Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion. Da die Bildung der Hydroxyle sehr schnell und reversibel ist, ist ein Mechanismus denkbar, der dem Umklappen von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten O_{ad} entspricht. Der Effekt wurde auch auf Pt-Oberflächen beobachtet [80, 81, 82, 83] und kann die hier beobachtete Senkung des Oberflächen-Widerstands in wasserhaltiger Atmosphäre erklären.

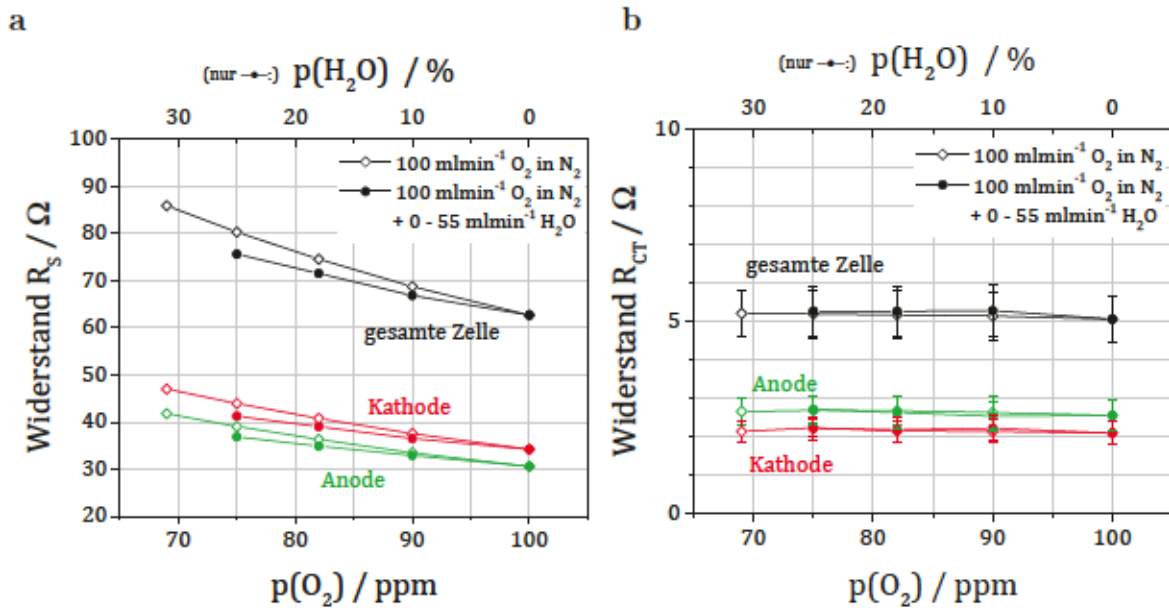


Abbildung 4.17: a Der Widerstand R_S sinkt mit erhöhtem Sauerstoffpartialdruck (leere Symbole) und mit der Zugabe von Wasser (gefüllte Symbole, Wasserdampfpartialdruck siehe obere Achse). b Auf R_{CT} hat die veränderte Atmosphäre keinen Einfluss. (EIS bei 690°C , Nano-Elektrode.)

Biasspannung Eine während der Impedanzmessung angelegte Gleichspannung U_{DC} ändert nur wenig an den gemessenen Widerständen (Abb. 4.18). Durch die angelegte Spannung von $\pm 100 \text{ mV}$ an der Arbeitselektrode wird einmal der Ausbau, das andere Mal der Einbau des Sauerstoffs befördert. Der Durchtrittswiderstand (Abb. 4.18a) ist bei kathodischem Einbau von Sauerstoff etwas höher als beim anodischen Ausbau. Dies lässt darauf schließen, dass das Potential von Sauerstoff im Elektrolyten höher liegt als im adsorbierten Zustand auf der Platinoberfläche. Wie in Abb. 4.18b gezeigt, sind die Unterschiede im Diffusionswiderstand zwischen Ein- und Ausbauverhalten der Elektrode gering. Dies liegt daran, dass an beide Elektroden dieselben Diffusionsprozesse ablaufen, für die eine bestimmte Menge adsorbierter Sauerstoff, aber auch Leerstellen auf der Oberfläche benötigt werden. Im Bereich der „leeren Oberfläche“ (hohe Temperatur, niedriger Sauerstoffpartialdruck), ist eine negative Spannung an der Elektrode etwas günstiger, da sie die Adsorption von Sauerstoff begünstigt. Im Gegenzug ist eine positive Spannung günstig im Bereich der „vollen Oberfläche“ (niedrige Temperatur, hoher Sauerstoffpartialdruck), da sie die Desorption von Sauerstoff erleichtert. Der Effekt ist jedoch gering gegenüber dem von Temperatur- und Sauerstoffpartialdruck-Änderungen.

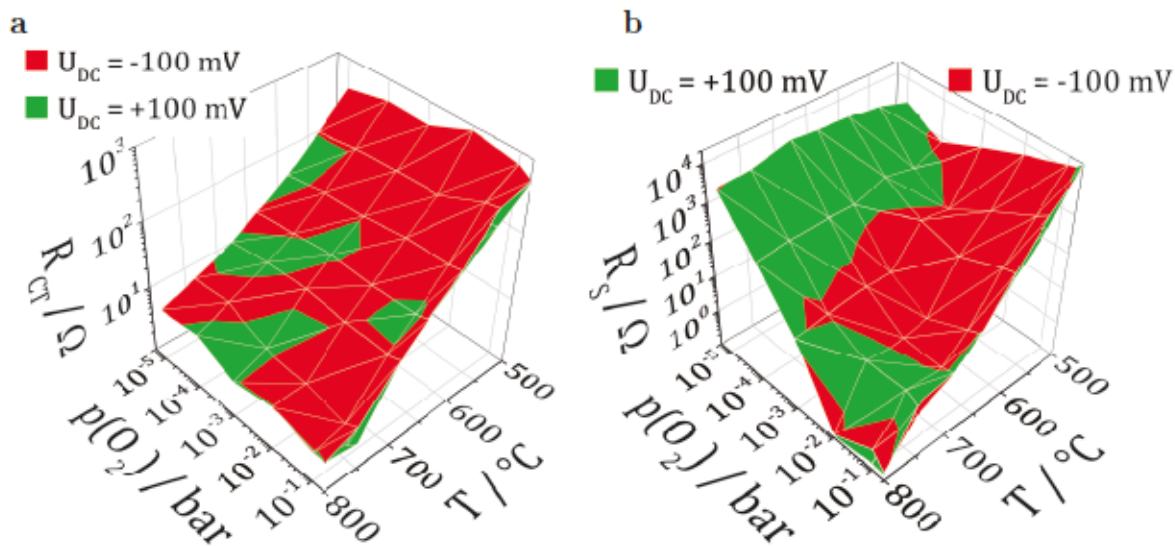


Abbildung 4.18: a Bei angelegtem kathodischem Bias (-100 mV) ist der Durchtrittswiderstand leicht erhöht, unabhängig von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck. b Der Diffusionswiderstand wird durch die kathodische Spannung nur erhöht, wenn ein hoher Sauerstoffpartialdruck und eine niedrige Temperatur vorliegen.

4.2.2 DETEKTION DER ALTERUNG MIT EIS

In situ-Verfolgung der Alterung Während der Beaufschlagung der Elektroden mit Spannung in wasserdampfhaltiger Atmosphäre wurden Zwischenmessungen der Impedanz (bei $U_{\text{DC}} = 0$) vorgenommen (Abb. 4.19). Sie zeigen, dass die beiden Elektrodenanteile sich unterschiedlich verhalten. Der Adsorptions-/Oberflächendiffusionswiderstand R_{S} wird durch die Zugabe von Wasserdampf in die Atmosphäre beeinflusst und steigt zu Beginn des Experiments sprunghaft an. Danach findet eine weitere fortschreitende Erhöhung dieses Widerstandes statt. Nach Entfernung des Wasserdampfs ist der Widerstand wieder deutlich niedriger, allerdings gegenüber dem Neuzustand der Elektrode etwas erhöht. Der Durchtrittswiderstand R_{CT} erhöht sich ebenfalls sofort durch die Zugabe von Wasser, zeigt dann aber keine Änderung über die weitere Dauer der Alterung. Nach Entfernung des Wasserdampfs bleibt der Widerstand erhöht.

Abb. 4.20 zeigt ein ähnliches Experiment mit zwei verschiedenen Elektrodentypen. Die Alterung erhöht auch hier beide Widerstände. Der Durchtrittswiderstand bleibt nach der Alterung auch nach einer weiteren Auslagerung im Prüfstand erhöht. Der Adsorptions-/Oberflächendiffusionswiderstand hingegen sinkt durch die Auslagerung nach der Alterung wieder deutlich ab und erreicht bei der Nano-Elektrode sogar sein ursprüngliches Niveau.

In einem weiteren Experiment wurden Phasen der Alterung in trockener und was-

serdampfhaltiger Atmosphäre abgewechselt (Abb. 4.21a). Die Zwischenmessungen mit Impedanzspektroskopie fanden in trockener Atmosphäre zu den mit grünen Pfeilen markierten Zeitpunkten statt. Die daraus ermittelten Elektrodenwiderstände sind in Abb. 4.21b zu sehen. Weder der Oberflächenprozess noch die Durchtrittsreaktion sind zunächst von einer Widerstandserhöhung betroffen, solange der Versuch in trockener Atmosphäre stattfindet (Zeitpunkte 1-3). Nach der darauffolgenden Alterung in feuchter Atmosphäre (Zeitpunkt 4) sind die Widerstände jedoch erhöht; wie weiter oben beschrieben ist auch hier der Oberflächenwiderstand stärker betroffen. Eine weitere Alterungszeit in feuchter Atmosphäre (Zeitpunkt 5) trägt bei der Mikro-Elektrode zu einer Erholung des Oberflächenwiderstands bei, was sich auch an einem wieder angestiegenen Pumpstrom zeigt. Der Durchtrittswiderstand bleibt hiervon unberührt. Diese Experimente (Abb. 4.20, 4.21) legen die folgenden Schlüsse nahe:

- Nicht nur in feuchter, auch in trockener Atmosphäre sinkt der Pumpstrom ab (Abb. 4.21). Die Elektrodenwiderstände erhöhen sich durch Betrieb in trockener Atmosphäre jedoch nur wenig.
- In feuchter Atmosphäre kann nicht nur ein Absinken, sondern auch ein Anstieg des Pumpstromes stattfinden.
- Der Ladungsdurchtrittswiderstand R_{CT} steigt nicht allein aufgrund der angelegten Spannung an, sondern erst bei der zusätzlichen Belastung der Elektrode mit Wasserdampf. Dies erklärt auch den plötzlichen Anstieg des R_{CT} zu Beginn der Alterung in Abb. 4.19.
- Die Auslagerung bei gleich bleibender Temperatur führt zu einer Erholung des R_S , wohingegen eine elektrochemische Messung keinen Einfluss darauf hat (Abb. 4.20).

Vor und nach der Alterung In Abb. 4.22 sind die mit Impedanzspektroskopie gemessenen Elektrodenwiderstände vor der Alterung für Temperaturen im Bereich 500 °C bis 800 °C und Sauerstoffpartialdrücke von 10^{-5} bar bis 0.2 bar dargestellt. Der Sauerstoffpartialdruck, bei dem der kleinste Widerstand gemessen wird, steigt mit steigender Temperatur (Abb. 4.22). Bei niedriger Temperatur und hohem Sauerstoffpartialdruck liegt zu viel Sauerstoff adsorbiert auf der Oberfläche vor, was den Diffusionswiderstand erhöht. Auf der anderen Seite des Widerstandsminimums liegen hingegen zu wenig adsorbierte Sauerstoffspezies vor, wodurch ebenfalls der Diffusionswiderstand erhöht ist. Unter diesen Versuchsbedingungen nähern sich die Widerstände der Elektroden mit verschiedenen Feinstrukturen einander an. Dies zeigt, dass hier offenbar ein

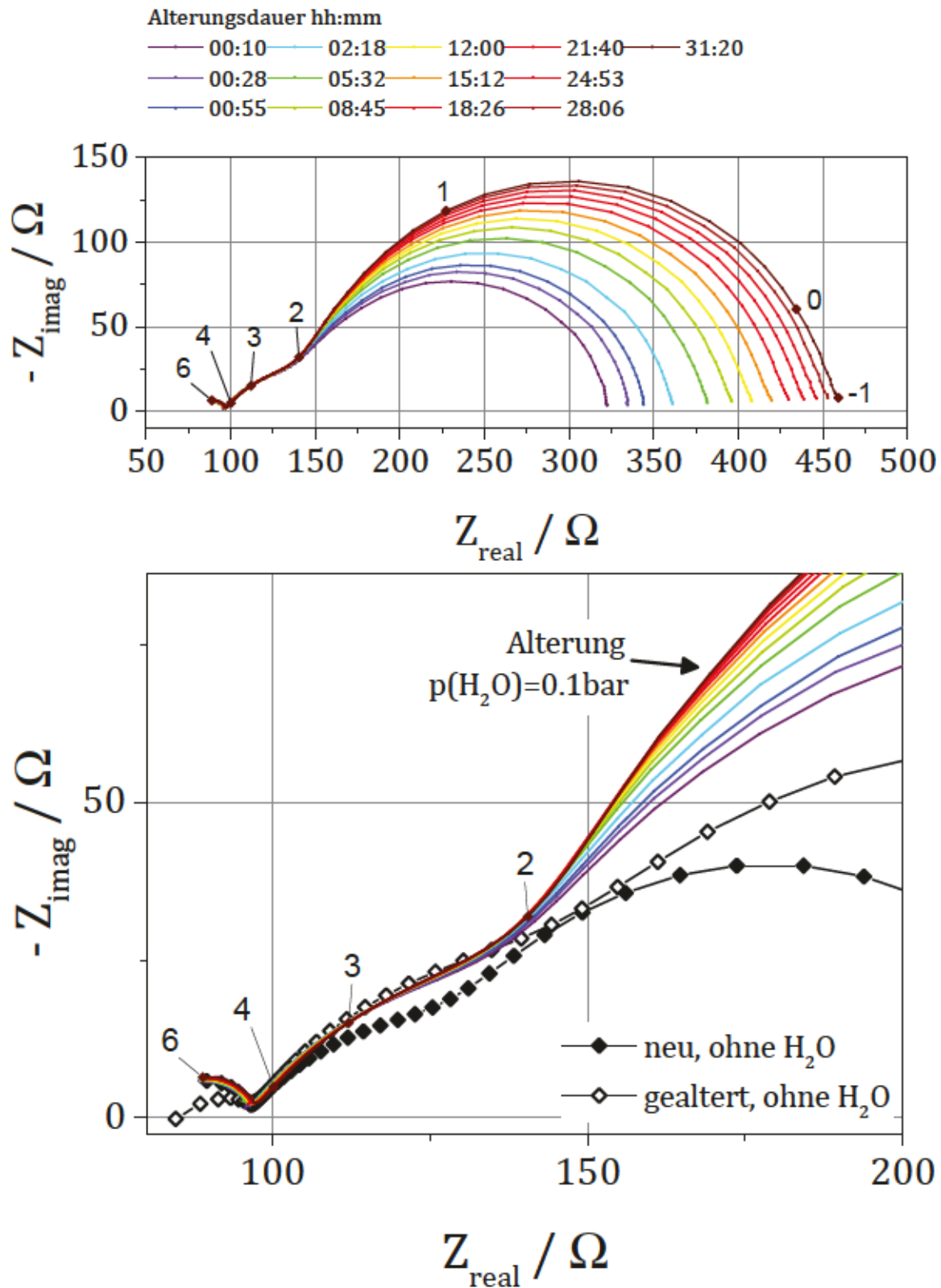


Abbildung 4.19: a Während der Alterung aufgenommene Impedanzspektren (ohne DC-Spannung) zeigen, dass sich der niederfrequente Widerstand der Adsorption/Oberflächendiffusion erhöht. b Der Durchtrittswiderstand erhöht sich sofort zu Beginn der Messungen in Wasserdampf und bleibt danach sowohl während der Alterung als auch bei der darauffolgenden Messung ohne Wasserdampf gleich. Die angegebenen Zahlen sind Zehnerlogarithmen der Frequenz.

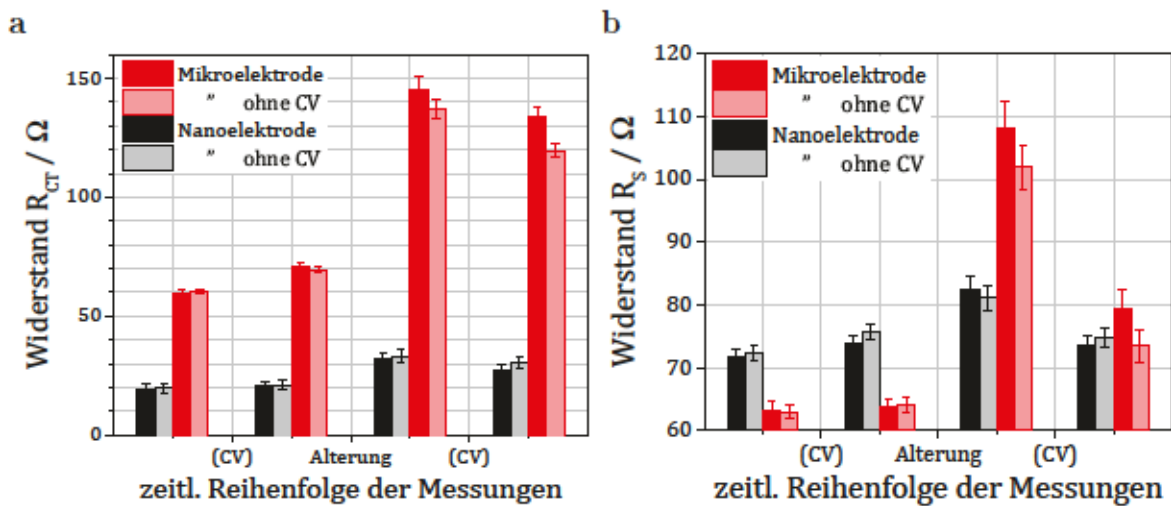


Abbildung 4.20: Reversibilität der beiden Elektrodenwiderstände a R_{CT} und b R_S in Impedanzmessungen bei 690 °C und 10^{-4} bar O_2 . Je eine Probe wurde vor und nach der Alterung einer Charakterisierung (Cyclovoltammetrie, CV) unterzogen (gefüllte Symbole), die andere nicht (leere Symbole).

Prozess den Widerstand bestimmt, der nicht von der Feinstruktur abhängt, sondern durch die Umgebungsbedingungen gegeben ist. Da der Exponent n unter diesen Bedingungen ca. 0.8 ist, kommt hierfür eine Kombination aus Gasphasendiffusion ($n = 1$) und Oberflächendiffusion ($n = 0.5$) des Sauerstoffs infrage.

Die Nano-Elektrode ist aufgrund ihrer feinkörnigen Feinstruktur unter allen Temperatur- und Sauerstoffpartialdruck-Bedingungen diejenige mit dem geringsten Elektrodenwiderstand. Dies ist aufgrund ihrer großen Platinoberfläche und der bei weitem größten Dreiphasengrenzdicke zu erwarten. Die zweitbeste Elektrode ist die Variante Nano-B. Sie kommt im Bereich niedriger Sauerstoffpartialdrücke bis hinab zu einer Temperatur von 600 °C an den Widerstand der Nano-Elektrode heran. Ihre Dreiphasengrenzlänge ist nur ca. halb so lang wie die der Nano-Elektrode. Dies scheint jedoch unter den genannten Bedingungen nicht von Bedeutung zu sein, da der limitierende Faktor das Einsammeln von Sauerstoff auf der Platinoberfläche ist. Da die freie Platinoberfläche der Elektrode Nano-B groß ist, ist ihr Widerstand gering. In sauerstoffreicherer Atmosphäre gewinnt jedoch der Abtransport des adsorbierten Sauerstoffs durch die Durchtrittsreaktion an der Dreiphasengrenze an Bedeutung, den diese Elektrode mit ihrer geringen Dichte an Dreiphasengrenzen schlechter bewerkstelligen kann. Aus demselben Grund sind die Widerstände der Elektrode Nano-C im Vergleich zu Nano-A in sauerstoffarmer Atmosphäre kleiner. Die Platinoberfläche von Nano-A ist nur halb so groß wie die der anderen drei Elektroden, und sie hat beim niedrigsten Sauerstoffpartialdruck immer den höchsten Widerstand.

Erstaunlich ist, dass Nano-C im Vergleich zur Nano-Elektrode – trotz der sehr ähnlichen Gefügeparameter in der quantitativen Gefügeanalyse – deutlich höhere Wider-

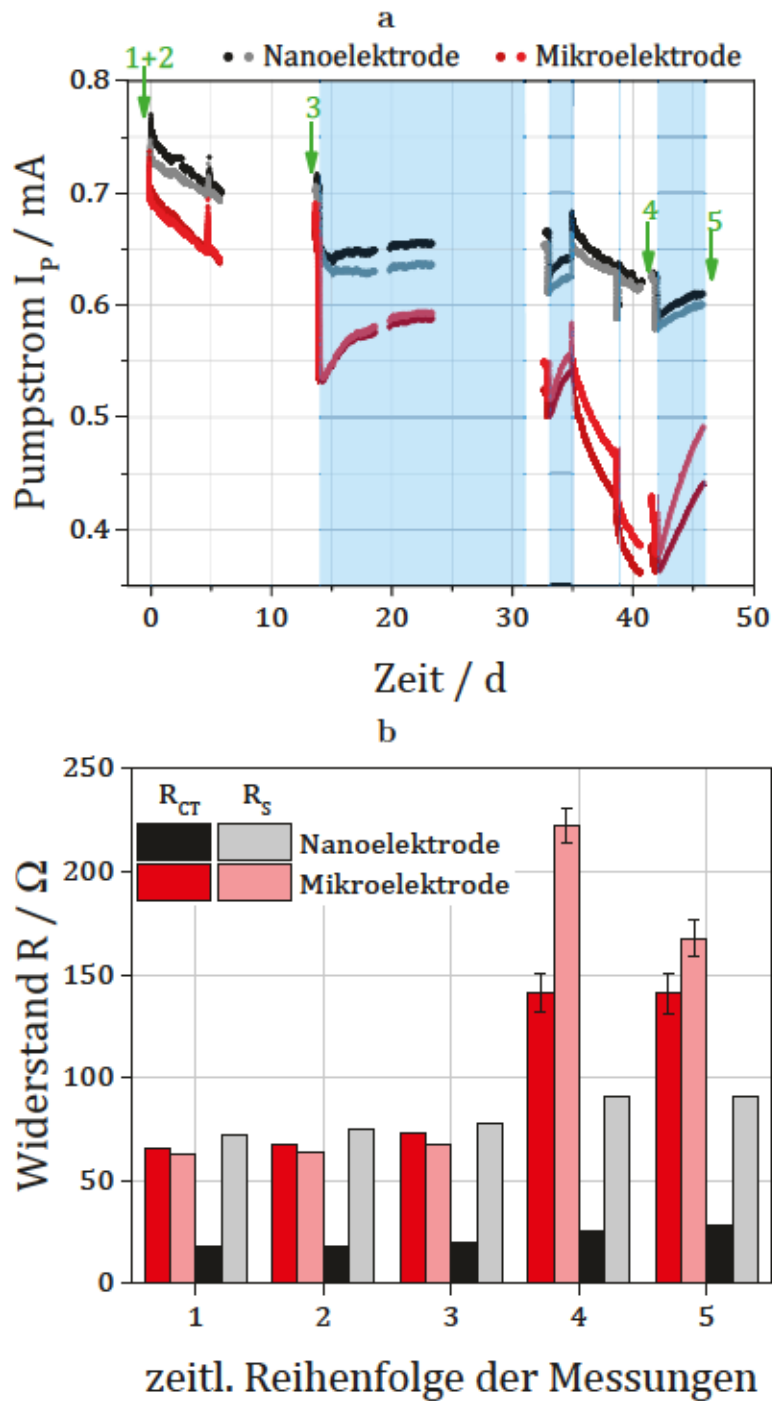


Abbildung 4.21: a Verlauf des Pumpstroms während einer Alterung in wechselnder trockener und feuchter Atmosphäre (blau hinterlegte Bereiche, $p(\text{H}_2\text{O}) = 0.1 \text{ bar}$). $U_{\text{Bias}} = -0.3 \text{ V}$, $T = 690^\circ\text{C}$, $p(\text{O}_2) = 10^{-4} \text{ bar}$. Grüne Pfeile zeigen die Zeitpunkte der Impedanzmessungen. b Zwischenmessungen mit Impedanzspektroskopie in trockener Atmosphäre ($T = 690^\circ\text{C}$, $p(\text{O}_2) = 10^{-4} \text{ bar}$). Erst nach der Alterung in feuchter Atmosphäre steigen die Elektrodenwiderstände deutlich an.

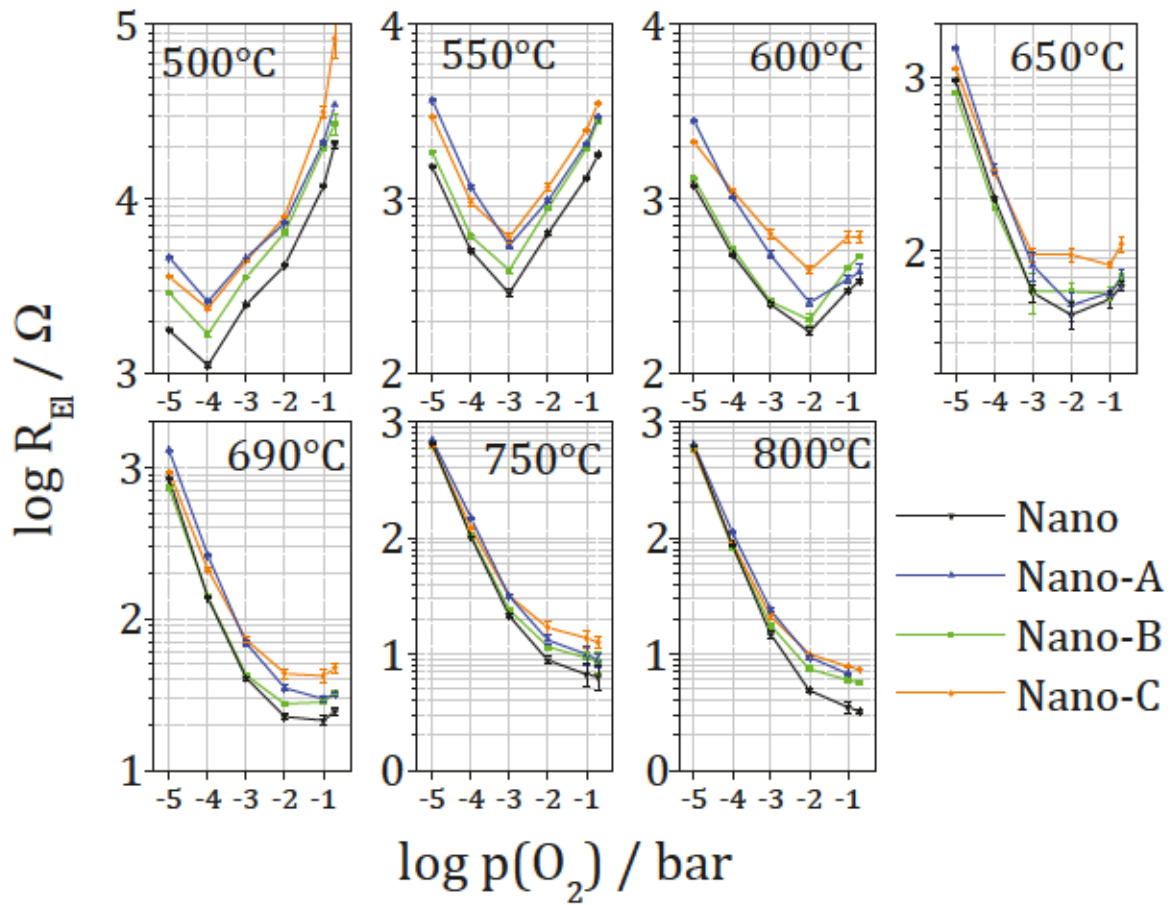


Abbildung 4.22: Elektrodenwiderstände unterschiedlicher Elektroden bei Variation von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck.

stände aufweist. Die YSZ-Phase ist bei Nano-C sehr fein verteilt und teilweise bei der Herstellung der Druckpaste zusammen mit kleinen Poren in die Platinkörner eingearbeitet worden. Ein Teil der in der Gefügeanalyse gemessenen Dreiphasengrenze könnte daher inaktiv sein.

Im Vergleich zum Neuzustand (Abb. 4.22) zeigen die Elektroden Nano-A und Nano-C andere Widerstandsänderungen als Nano-B und die Nano-Elektrode. Letztere haben nach der Alterung gleichmäßig im gesamten Bereich des Sauerstoffpartialdrucks erhöhte Widerstände. Erstere weisen besonders nahe des Widerstandsminimums einen erhöhten Widerstand auf, zeigen jedoch kaum Widerstandserhöhung in sauerstoffarmer Atmosphäre. Dies bedeutet, dass bei sauerstoffarmer Atmosphäre auch die gealterte Elektrode noch genügend Sauerstoff einsammeln kann. Die Nyquistplots der Impedanz von Nano-A und Nano-C zeigen, dass der Durchtrittswiderstand R_{CT} im Verhältnis zu R_S größer ist als bei den anderen Elektroden. Der Einfluss der Oberflächenprozesse ist also sowohl bei neuen als auch bei gealterten Elektroden weniger stark ausschlaggebend. Da bei niedrigem $p(O_2)$ die Aktivierungsenergie von R_S klein ist, ist somit R_{CT}

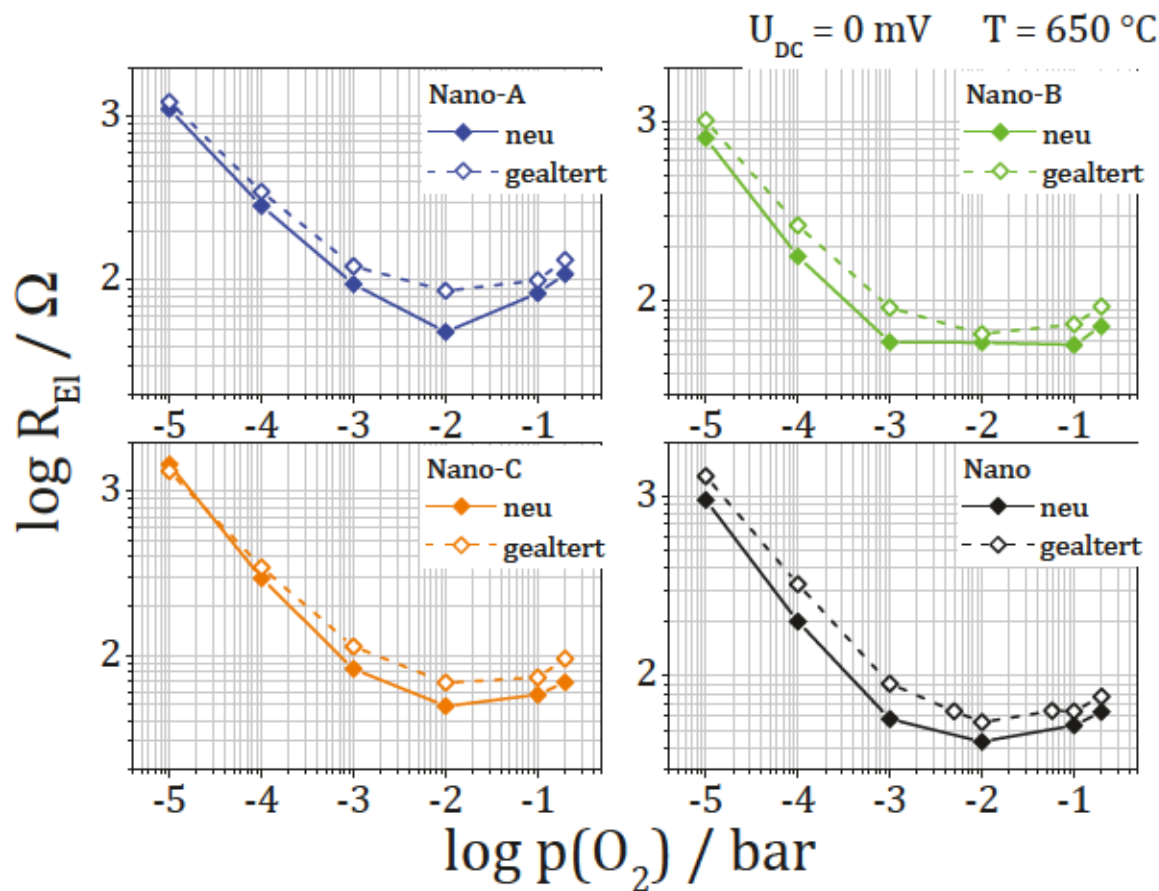


Abbildung 4.23: Vergleich der Widerstände neuer und gealterter Elektroden. Die Alterungseffekte sind nicht bei allen Umgebungsbedingungen gleich stark sichtbar.

hier geschwindigkeitsbestimmend.

Biasspannung Wird während der Impedanzmessung eine Spannung U_{DC} angelegt, so kann der Widerstand der Arbeitselektrode unter Stromfluss untersucht werden. In Abb. 4.24 sind die Widerstände einer Elektrode für verschiedene U_{DC} im Neuzustand sowie nach zwei- und viertägiger hydrothermaler Alterung gezeigt.

Der Durchtrittswiderstand ist unabhängig von U_{DC} und erhöht sich (wie bereits oben beschrieben, Abb. 4.19) nur zu Beginn der Alterung. Der Oberflächenwiderstand R_S ist bei einer neuen Elektrode höher, wenn eine Biasspannung anliegt, egal ob diese positiv oder negativ ist. Nach der Alterung – während der eine Spannung von -300 mV anliegt – sind die Widerstände unter negativer Spannung gesunken, die Widerstände unter Messbedingungen ohne oder mit positiver Spannung dagegen erhöht (Abb. 4.24b). Durch den Betrieb unter Spannung verändern sich die Elektroden derart, dass der Ladungstransport in dieser Richtung erleichtert wird (gesunkener Widerstand), während der Ladungstransport in der Gegenrichtung erschwert wird (erhöhter Widerstand). Vereinfacht könnte man sagen, dass sich die Elektrode an die von ihr geforderte Belastung

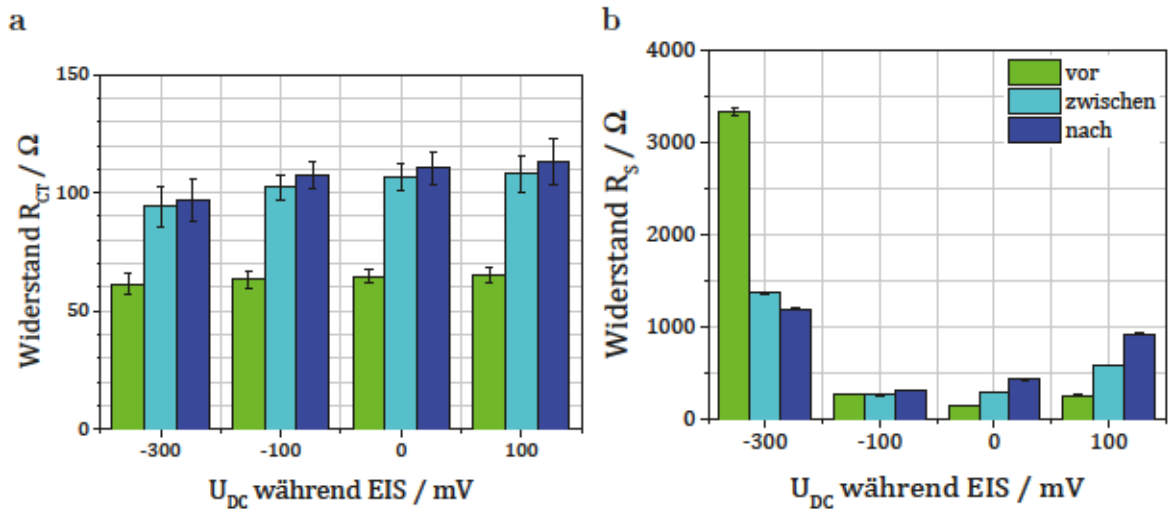


Abbildung 4.24: Entwicklung der Elektrodenwiderstände a R_{CT} und b R_S während einer viertägigen hydrothermalen Alterung mit Zwischenmessung nach zwei Tagen. Die Impedanzspektren wurden in trockener Atmosphäre aufgenommen (Dreipunkt-Messung, 690 °C, 10^{-4} bar O_2 , Elektrode Nano-C).

mit der Zeit anpasst, bei Messung unter anderen Umgebungsbedingungen dann jedoch schlechter ist. Dieses Verhalten wurde bei allen untersuchten Modellelektroden in ähnlicher Ausprägung gemessen.

4.2.3 BEWERTUNG UND AUSSAGEKRAFT DER EIS IM HINBLICK AUF ALTERUNGSMECHANISMEN

Mit der Methode der Impedanzmessung lässt sich die Alterung, die durch eine Widerstandserhöhung gekennzeichnet ist, detektieren. Zusätzlich können Aussagen über den betroffenen Elektrodenprozess getroffen werden. Dass die Elektrodenprozesse nicht bei jeder Elektrode in gleichem Maße beeinflusst werden, ist bei der Betrachtung der unterschiedlichen Elektroden erkennbar (Abb. 4.23). Es wurde bestätigt, dass der Elektrodenwiderstand durch eine Alterung in wasserdampfhaltiger Atmosphäre zunimmt, wie bereits von Vonau [6] gezeigt. Die Widerstände der beiden getrennt auflösbaren Elektrodenprozesse steigen hierbei unterschiedlich stark an. Die Widerstandserhöhung schreitet in einem Falle (niederfrequenter Elektrodenprozess, Oberflächenadsorption und -diffusion) während der gesamten Versuchsdauer fort und ist teilweise reversibel, z. B. durch Auslagerung in trockener Atmosphäre. Im anderen Fall (hochfrequenter Prozess, Durchtrittsreaktion) findet die Erhöhung des Widerstands gleich zu Beginn des Versuchs statt und ist irreversibel.

Außerdem kann eine Verschiebung des minimalen Widerstands der Elektrode mit Temperatur und Sauerstoffpartialdruck beobachtet werden. In gealtertem Zustand ist das

Leitfähigkeitsmaximum nicht mehr so stark temperaturabhängig und die Adsorptionsenthalpie wurde zu 1.25 eV (im Neuzustand 1.86 eV) bestimmt.

Elektroden, die mit einer negativen Spannung gealtert werden, passen sich an die Belastung an und sind in einer Impedanzmessung unter negativer Spannung U_{DC} niederohmiger und unter positiver Spannung hochohmiger als im Neuzustand. Von dieser Anpassung ist nur R_S betroffen, R_{CT} ist von U_{DC} unabhängig.

4.3 CYCLOVOLTAMMETRIE AN FESTELEKTROLYT-ELEKTRODEN

Die Cyclovoltammogramme unterscheiden sich je nach den gewählten Versuchsbedingungen Temperatur und Sauerstoffpartialdruck. Die beobachteten Phänomene bei niedrigeren Temperaturen (450 °C) und hohen Sauerstoffpartialdrücken (0.2 bar O₂) einerseits, sowie bei Temperaturen ab 650 °C und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken andererseits werden im Folgenden beschrieben. Es wird diskutiert, inwiefern sich die Alterung der Elektrode darauf auswirkt.

4.3.1 CYCLOVOLTAMMETRIE BEI 450 °C

TYPISCHE CHARAKTERISTIKA DER CYCLOVOLTAMMOGRAMME

Bei Messungen von Cyclovoltammogrammen und linearen $I(U)$ -Scans bei Temperaturen unter ca. 550 °C treten Peaks auf, die mit Sauerstoffspeichern im Elektrodensystem in Verbindung gebracht werden. Das Auftreten solcher Peaks wurde bereits von anderen Autoren festgestellt, z.B. von Kenjo [64], Jaccoud et al. [84, 66, 85, 25] und Pöpke [26]. Es wird davon ausgegangen, dass bei der anodischen Polarisation Sauerstoffionen aus dem Elektrolyten zur Elektrode hin bewegt werden und diese sich dort anlagern, z.B. an der Pt|YSZ-Grenzfläche [64] oder zusätzlich an der Platin-Oberfläche [85]. Kenjo [64] schätzte aus diesen Peaks die Kontaktfläche zwischen Platin und YSZ ab. Es wurde gezeigt, dass die Sauerstoffanlagerung in verschiedenen Strukturen stattfindet, die sich je nach angelegtem Potential und Haltezeit bilden oder ineinander umlagern können [84]. Diese Speicherfähigkeit der Elektrode für Sauerstoff wird im Folgenden als chemische Kapazität bezeichnet. Der Prozess der Sauerstoffanlagerung ist langsam im Vergleich zur Ladung einer faradayschen Kapazität, die auf einer Elektronenbewegung beruht.

Abb. 4.25 zeigt das Auftreten von zwei Peaks im kathodischen Scan, nachdem die Elektrode eine bestimmte Zeit bei einem anodischen Potential gehalten wurde. Der erste Peak tritt je nach Wahl der Parameter zwischen -0.2 mV und -0.3 mV auf, der zweite zwischen -0.3 mV und -0.5 mV. Der zweite Peak scheint hierbei zu einem Zwischenzustand zu gehören, der sich bei Haltezeiten $t_H > 15$ min umwandelt und dann den ersten Peak erzeugt. Auch der erste Peak geht bei $t_H > 80$ min wieder etwas zurück. Bei Wahl eines höheren Startpotentials (Abb. 4.25 Mitte) wird vermutlich mehr von der Spezies im Übergangszustand erzeugt, sodass sich diese in der gewählten Haltezeit

von $t_H = 10$ min nicht komplett in die stabilere Form (erster Peak) umwandeln kann. Die verschiedenen Elektrodenstrukturen verhalten sich im Grunde gleich; sie unterscheiden sich aber in der Ausprägung der Peakgrößen, was besonders bei der Variation der Haltezeit am anodischen Startpotential sichtbar wird (Abb. 4.26). In Abb. 4.27 sind die Peakströme und deren Verhältnis in Abhängigkeit verschiedener Feinstrukturparameter dargestellt. Die Dreiphasengrenzlänge und die YSZ-Oberfläche haben den deutlichsten Einfluss auf die Peakströme. Die Pt|YSZ-Fläche hat nur einen geringen, die Pt-Oberfläche keinen Einfluss. Der parallele Verlauf von Dreiphasengrenze und YSZ-Oberfläche wurde bereits in Abschnitt 4.1.1 diskutiert. Daher wird hier nur auf die Dreiphasengrenzlänge eingegangen. Der zweite Peak ist besonders klein, wenn viel Dreiphasengrenze vorhanden ist (Nano und Nano-C). Eventuell staut sich durch die bessere Leitfähigkeit weniger Sauerstoff an der Grenzfläche an. Die Umwandlung vom 2. Peak in den 1. Peak findet bei allen Elektroden ungefähr nach denselben Haltezeiten statt. Bis $t_H = 15$ min bildet sich immer mehr von der zum 2. Peak gehörenden Spezies. Danach nimmt diese wieder ab und der 1. Peak wächst. Dieser läuft bei längerer Haltezeit in eine Sättigung. Die bildbare Menge der stabilen Spezies (1. Peak) hängt offenbar von anderen Faktoren der Elektrodenstruktur ab, nämlich deren Speicherkapazitäten. Diese könnten eine Kombination aus Pt|YSZ-Grenzfläche, Pt-Oberfläche, eventuell auch Dreiphasengrenze sein. Bei den Elektroden mit mehr Dreiphasengrenze ist der erste Peak größer im Vergleich zum eher kleinen zweiten Peak.

ABBILDUNG DER ALTERUNG IN DEN CYCLOVOLTAMMOGRAMMEN

Wird die Methode auf eine Elektrode vor und nach einer Beaufschlagung mit Wasserdampf und elektrischer Spannung angewendet, zeigt sich ein durch die Alterung deutlich erhöhter Widerstand, sichtbar durch die niedrigeren Ströme, sowie das fast vollständige Verschwinden der vor der Alterung vorhandenen Sauerstoff-Reduktionspeaks (Abb. 4.28). Nach der obigen Interpretation würde dies bedeuten, dass

- sich die chemische Kapazität der gealterten Elektrode durch den erhöhten Widerstand langsamer auflädt und in derselben Zeit t_H weniger Sauerstoffspezies speichert (daher wäre die Peakhöhe deutlich kleiner), und/oder
- sich die gebildeten Sauerstoffspezies während des kathodischen Scans langsamer wieder abbauen. Der Abbau beginnt erst bei $U < -0.5$ V und dauert umso länger, je länger die vorangegangene Haltezeit war.

Eine Änderung der feinstrukturellen Parameter, z.B. der chemischen Kapazität der

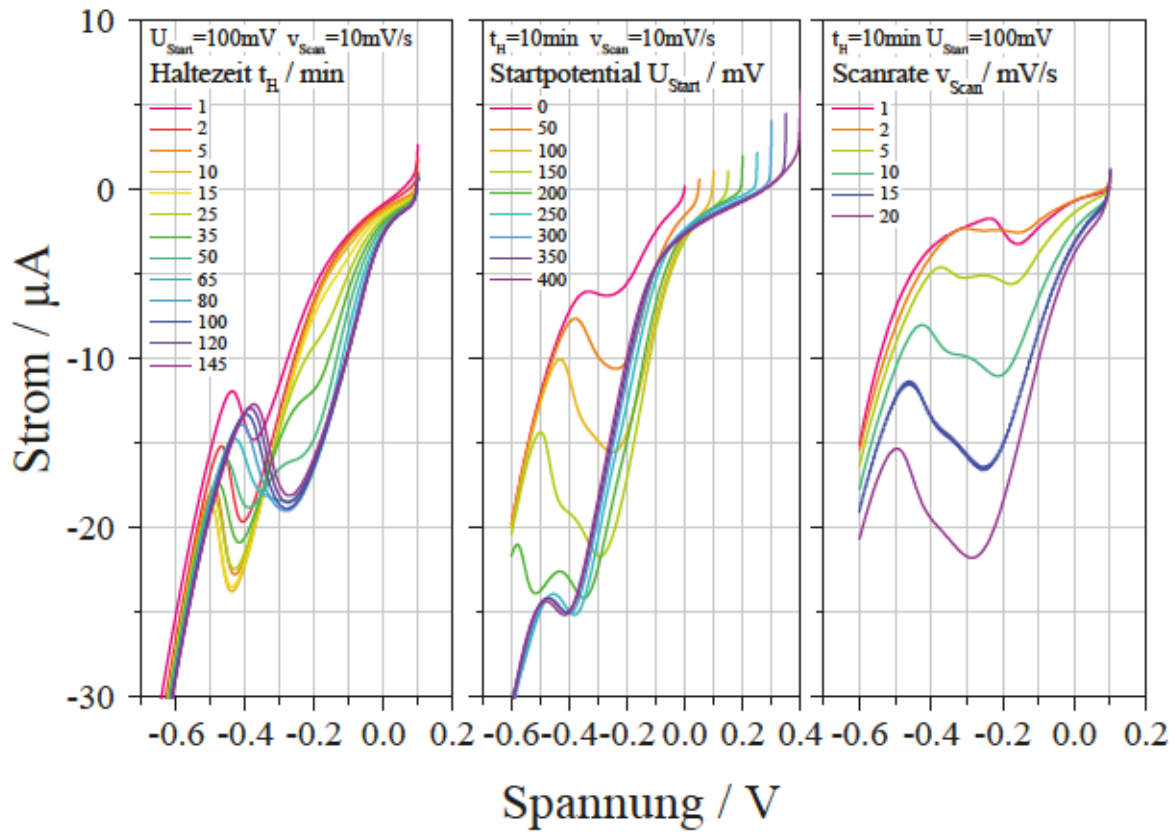


Abbildung 4.25: Einfluss der Parameter Haltezeit, Haltepotential und Scanrate auf das Auftreten zweier Peaks im kathodischen $I(U)$ -Scan (Nano-B, 450°C , 0.2 bar O_2).

Pt|YSZ-Grenzfläche, der Größe der Platinoberfläche oder der aktiven Dreiphasengrenzlänge hätte nach den Beobachtungen aus Abschnitt 4.3.1 mit einer veränderten Peakhöhe oder einem veränderten Peakverhältnis einhergehen müssen. Da die Peaks jedoch nicht mehr als solche erkennbar sind, ist es nicht möglich, über diese Parameter eine Aussage zu treffen. Eventuell könnte mit einer Messung bei langsamerer Scanrate oder höherem Startpotential ein besser interpretierbares Ergebnis erhalten werden.

Trotzdem kann festgestellt werden, dass durch den erhöhten Widerstand des Elektrodensystems und den daraus resultierenden geringeren Stromfluss die Kapazitäten der Elektrode deutlich langsamer gefüllt und geleert werden. Ob und wie stark die Kapazitäten selbst sich in ihrer Art oder Größe verändert haben, bleibt unklar.

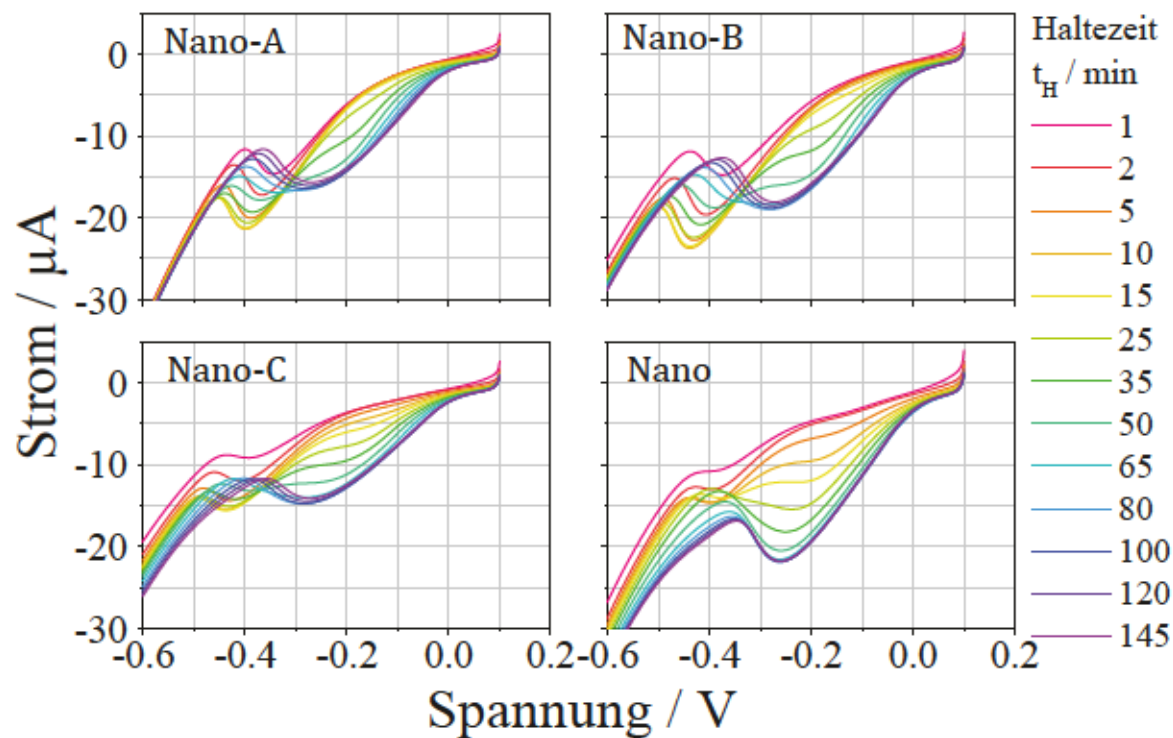


Abbildung 4.26: Kathodischer Scan nach unterschiedlicher Haltezeit t_H bei 100 mV. Vergleich von Nano-Elektroden unterschiedlicher Feinstruktur (450 °C, 0.2 bar O_2).

4.3.2 CYCLOVOLTAMMETRIE ÜBER 650 °C

TYPISCHE CHARAKTERISTIKA DER CYCLOVOLTAMMOGRAMME

In den Cyclovoltammogrammen, die bei $p(O_2) < 10^{-3}$ bar und $T > 650$ °C gemessen wurden, steigt der Strom zunächst linear mit der Spannung an. Bei weiterer Spannungserhöhung tritt ein kathodischer Grenzstrom auf (Abb. 4.29). Da die Spannung von max. 0.75 V hauptsächlich durch die Kathode bedingt ist, reicht die an der Anode auftretende Spannung von 0.14 V nicht für das Erreichen eines Grenzstromes aus.

Die Cyclovoltammogramme wurden um den Spannungsverlust am Zuleitungs- und Elektrolytwiderstand R_i korrigiert, sodass der Strom über der tatsächlich an den beiden Elektroden abfallenden Spannung U_{El} aufgetragen ist (Abb. 4.29). Bei $U_{El} = 0.3$ V wurde der Grenzstrom I_{Grenz} abgelesen. Im Ursprung zwischen $U_{El} = \pm 25$ mV wurde aus der Steigung der Nullpunktswiderstand R_0 bestimmt, der dem DC-Widerstand der Elektrode entspricht. Parallel durchgeführte Impedanzmessungen bestätigen dies, da der Elektrodenwiderstand aus der Impedanzspektroskopie sich wie R_0 verhält (Abb. 4.36).

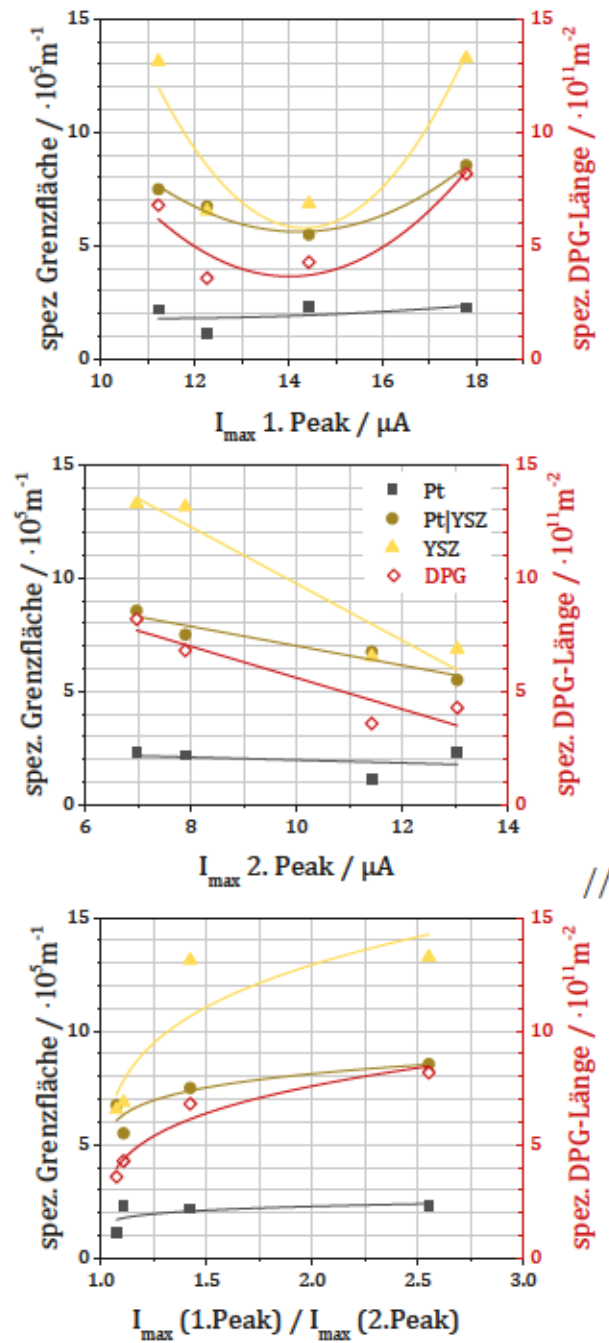


Abbildung 4.27: Zusammenhang zwischen a der Höhe des ersten Peaks $I_{\max,1}$ b der Höhe des zweiten Peaks $I_{\max,2}$ c dem Verhältnis der Peakströme $I_{\max,1}:I_{\max,2}$ und der Feinstruktur. Die Größen der Grenzflächen sind jeweils auf der linken Achse, die Dreiphasengrenzlänge auf der rechten Achse aufgetragen (Daten aus Quant. Gefügeanalyse).

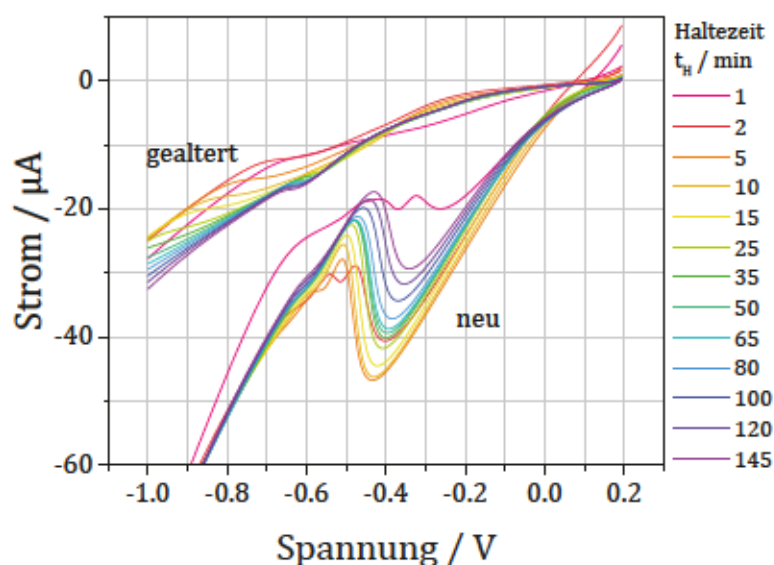


Abbildung 4.28: a Vergleich der kathodischen Scans vor und nach einer hydrothermalen Alterung (Haltezeit $t_H = 10$ min bei $U_{Start} = 0.2$ V, $v_{Scan} = 10$ mV s⁻¹) b Impedanzspektrum vor und nach Alterung (Mikro-Elektrode, $T = 690$ °C, $p(O_2) = 10^{-4}$ bar).

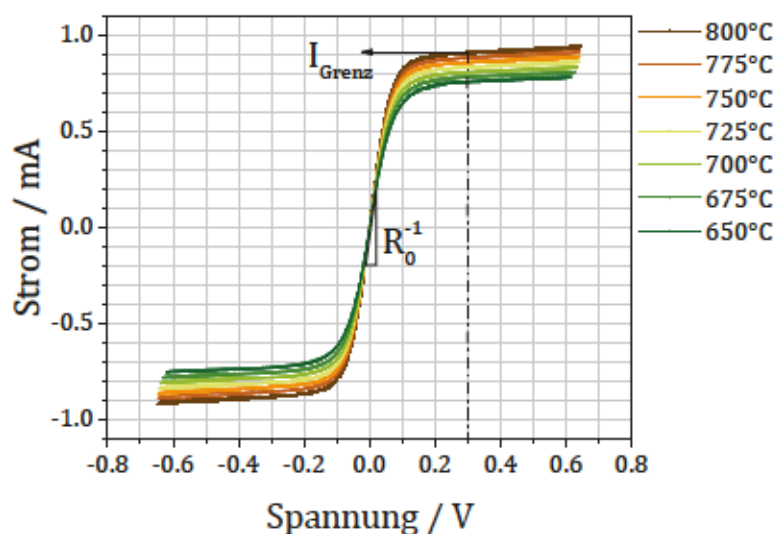


Abbildung 4.29: Bei geringem Sauerstoffpartialdruck ($p(O_2) = 10^{-4}$ bar) tritt bei cyclovoltammetrischen Messungen ein Grenzstrom auf.

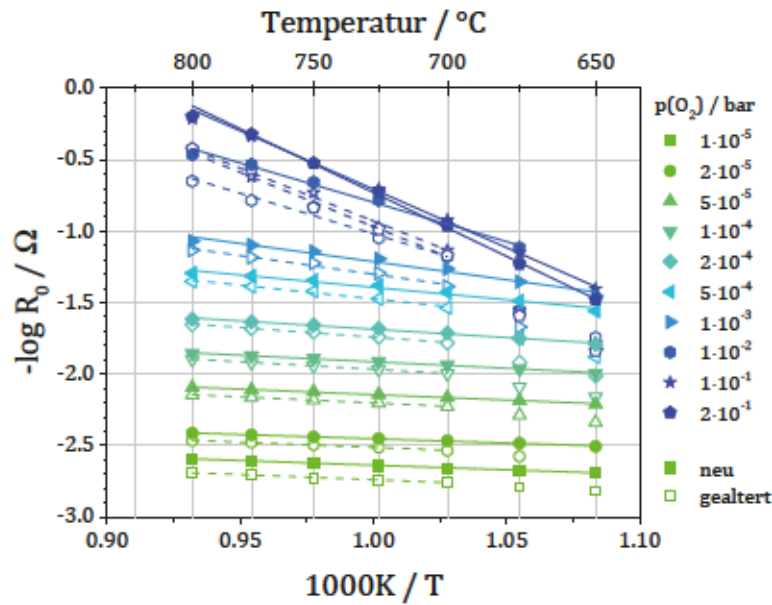


Abbildung 4.30: Widerstand R_0 der Nanoelektrode, berechnet aus der Steigung im Nullpunkt des Cyclovoltammogramms. Vor der Alterung (gefüllte Symbole) und danach (leere Symbole)

Nullpunktwiderstand R_0 Der Elektrodenwiderstand R_0 , der sich aus der Steigung im Nullpunkt des Cyclovoltammogramms ergibt, verhält sich analog zum Widerstand aus den Impedanzmessungen bei $U_{DC} = 0$ mV (Abb. 4.30 und 4.35). Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck erhöht sich die Aktivierungsenergie von ca. 0.1 eV auf 1.8 eV. Es findet also offenbar ein Wechsel des bestimmenden Prozesses statt. Vorstellbar ist eine Adsorptionslimitierung bei geringem $p(\text{O}_2)$ und eine besonders bei niedriger Temperatur erschwerte Oberflächendiffusion bei hohem $p(\text{O}_2)$.

Grenzstrom I_{Grenz} Der Grenzstrom ist linear von $p(\text{O}_2)$ abhängig (Abb. 4.31). Dies tritt auf, wenn der Sauerstoffantransport hauptsächlich durch (Knudsen-)Diffusion in der porösen Struktur der Elektrode und nicht durch den Gasfluss beschränkt ist [86]. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit des Grenzstroms ist in Abb. 4.33 gezeigt. Die Temperaturabhängigkeit des Grenzstroms ist klein, sodass die Messdaten sowohl bei einer Auftragung über \sqrt{T} (Gasphasendiffusion), $1/\sqrt{T}$ (Knudsendiffusion) als auch $1/T$ (thermisch aktivierte Oberflächendiffusion der auf der Platinoberfläche adsorbieren Sauerstoffspezies) vergleichbar gut durch die verschiedenen Theorien beschrieben werden ($R^2 \approx 0.99 - 0.999$). Es ist daher nicht möglich, aus den gewonnenen Messdaten eindeutig den Prozess zu bestimmen, der den Grenzstrom verursacht.

Für die Nanoelektrode wurde anhand abgeschätzter Elektrodenstrukturparameter aus der quantitativen Gefügeanalyse der theoretische Grenzstrom nach Gl. 2.12 berechnet (Abb. 4.32). Die tatsächlich gemessenen Werte liegen etwas niedriger, Gründe können

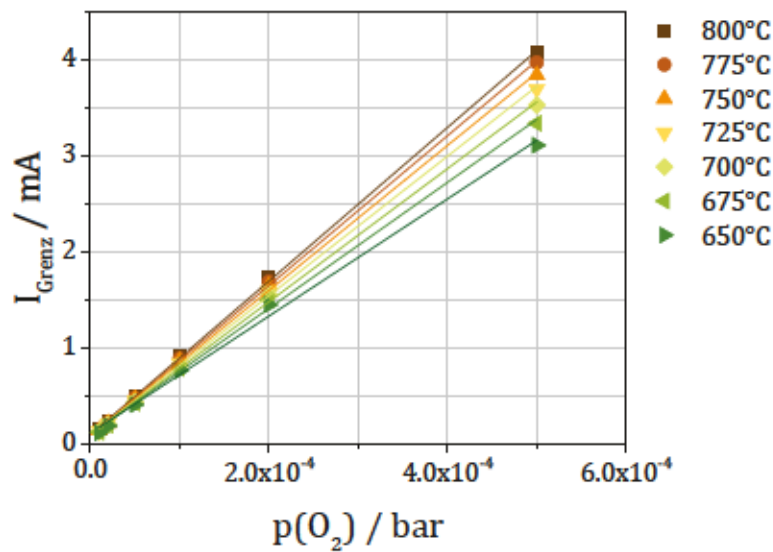


Abbildung 4.31: Der Grenzstrom ist linear vom Sauerstoffpartialdruck abhängig.

zum Beispiel teilweise geschlossene Porenkanäle sein. Aus der Arrhenius-Auftragung des Grenzstroms kann eine Aktivierungsenergie bestimmt werden (Abb. 4.34). Im Neuzustand liegt die Aktivierungsenergie des Grenzstromes beider Elektroden zwischen 0.1 eV bis 0.2 eV, wobei sich bei ca. 10^{-4} bar O_2 ein Minimum befindet. Der in diesem Bereich geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist nach den Überlegungen zur Reaktionsordnung ($n = 0.8$) in Kap. 4.2.1 eine Co-Limitierung aus Adsorption, Oberflächen- und Gasphasendiffusion. Für die Oberflächendiffusion liegen aus der Literatur bekannte Aktivierungsenergien in einem sehr breiten Bereich von 0.43 eV bis 1.7 eV (Vonau [6], S. 18). Es könnte sich hierbei also um die Aktivierungsenergie des colimitierten Adsorptions-/Oberflächendifusionsanteils handeln. Dieses Argument wird auch dadurch gestärkt, dass die Aktivierungsenergie des Elektrodenwiderstands R_S der Adsorption/Oberflächendifusion in den parallel aufgenommenen Impedanzspektren vergleichbar ist (Abb. 4.36).

ABBILDUNG DER ALTERUNG IN DEN CYCLOVOLTAMMOGRAMMEN

Nach einer hydrothermalen Alterung (132 h) steigen sowohl die Aktivierungsenergie des Grenzstroms als auch die des Nullpunkts- bzw. Gesamtwiderstands an.

Grenzstrom Die Nano-Elektrode zeigt nach Alterung eine nur um 0.05 eV erhöhte Aktivierungsenergie des Grenzstroms, hauptsächlich in sauerstoffreicherer Atmosphäre (Abb. 4.34). Obwohl die Auswertung gut möglich war und die resultierenden Fehler-

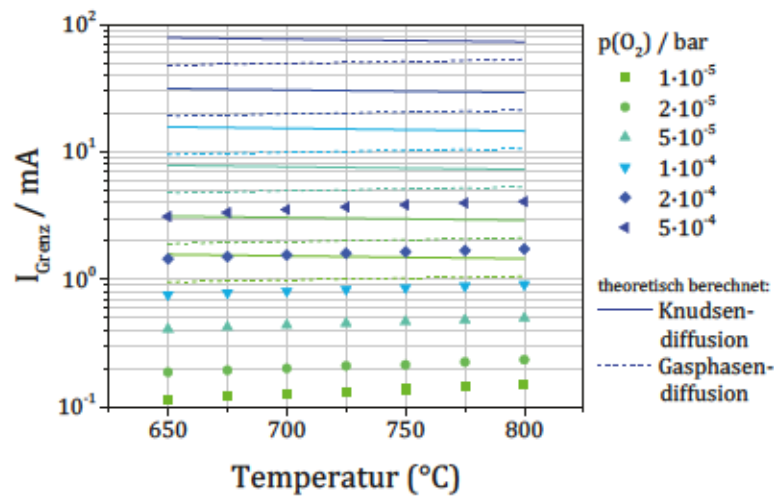


Abbildung 4.32: Vergleich der gemessenen Grenzströme der Nanoelektrode mit theoretisch berechneten Werten für den Fall der Knudsen- und Gasphasendiffusion (Gl. 2.12 mit aus der quantitativen Gefügeanalyse abgeschätzten Parametern $d = 0.625 \mu\text{m}$, $l = 1.69 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}$, ca. 7.46 Mio. Porenkanäle).

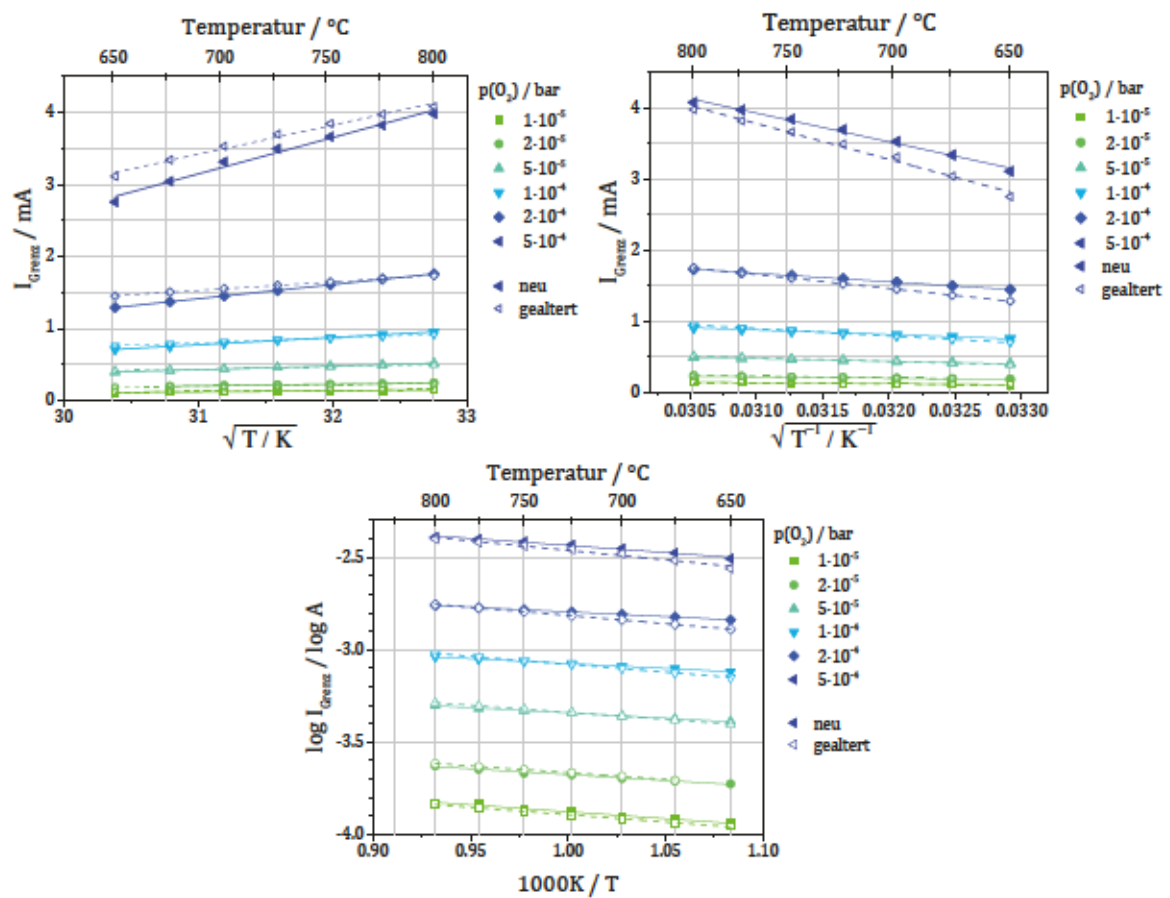


Abbildung 4.33: Grenzstrom der Nanoelektrode in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck vor (gefüllte Symbole) und nach der Alterung (leere Symbole). Auftragungen und Fits für den Fall, dass a die Gasphasendiffusion b die Knudsendiffusion c die thermisch aktivierte Oberflächendiffusion den Grenzstrom verursachen.

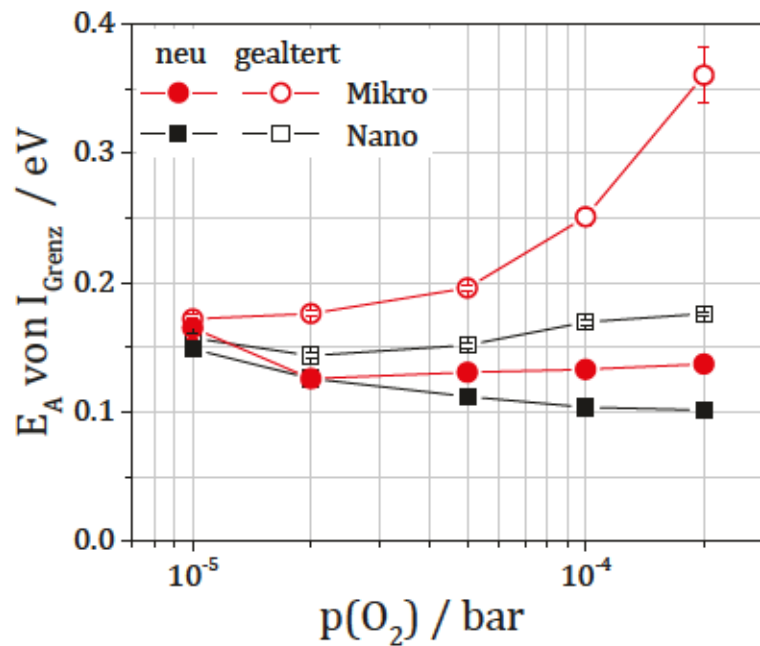


Abbildung 4.34: Aktivierungsenergie des Grenzstroms der Mikro- und Nanoelektrode.

bereiche in Abb. 4.34 sehr klein sind, ist davon auszugehen, dass dies noch im Bereich der Messtoleranz liegt. Die Aktivierungsenergie der Mikroelektrode liegt im Neuzustand bei ähnlichen Werten wie die Nanoelektrode, steigt jedoch durch die Alterung auf bis zu 0.6 eV an.

Vermutlich ist durch die Alterung der Elektrode und die dadurch entstehende Blockierung von Dreiphasengrenzen [6] – unter denselben sauerstoffarmen Umgebungsbedingungen wie zuvor – zu wenig aktive Dreiphasengrenze verfügbar, um die Platinoberfläche zu leeren und in den Grenzstrombereich zu gelangen. Die Colimitierung von Adsorption und Oberflächendiffusion ist somit bei der gealterten Mikroelektrode nur noch im Bereich sehr kleiner Sauerstoffpartialdrücke von 10^{-5} bar bis 10^{-4} bar O_2 der allein vorherrschende Limitierungsfaktor. Im mittleren $p(\text{O}_2)$ -Bereich sammelt die Oberfläche noch genügend Sauerstoff ein, um die Dreiphasengrenze zu bedienen, wodurch die Aktivierungsenergie höher liegt als die der alleinigen Adsorptions-/Oberflächendiffusion.

Nullpunktswiderstand Abb. 4.35 zeigt die Aktivierungsenergie des Elektrodenwiderstands R_0 aus der Steigung des Cyclovoltammogramms. Auch hier ist die Alterung vor allem bei der Mikroelektrode im mittleren $p(\text{O}_2)$ -Bereich sichtbar, wie bereits oben diskutiert. Im Bereich hoher $p(\text{O}_2)$ ist die Aktivierungsenergie der gesamten Elektrode nach der Alterung etwas geringer als zuvor, wie auch bereits an den Impedanzmessungen in Kap. 4.2 (Abb. 4.11) festgestellt. Die Gewichtung von R_{CT} und R_S verändert sich durch den Alterungsprozess, d. h. der Oberflächenwiderstand steigt stärker. Möglicherweise findet daher an gealterten Elektroden weniger Oberflächendiffusion statt,

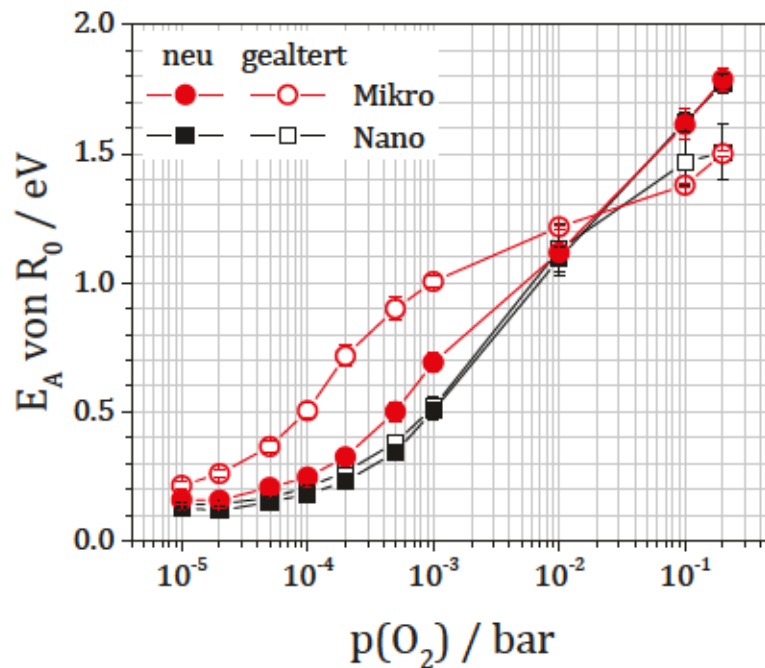


Abbildung 4.35: Aktivierungsenergie des Gleichstromwiderstands R_0 in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks für die Mikro- und Nanoelektrode.

indem ein Teil des Sauerstoffs näher an der Dreiphasengrenze adsorbiert. Wie beobachtet, ist dies nur im Bereich hoher $p(\text{O}_2)$ möglich.

4.3.3 BEWERTUNG UND AUSSAGEKRAFT DER CYCLOVOLTAMMETRIE IM HINBLICK AUF ALTERUNGSMECHANISMEN

$T = 450^\circ\text{C}$ Sowohl beim zyklischen Durchlaufen des Spannungsbereichs $\pm 1\text{ V}$, besonders deutlich aber bei einem kathodischen Scan nach anodischer Haltezeit, zeigt sich die Eigenschaft des Elektrodensystems, Sauerstoff zu speichern. Die Sauerstoffspeicherung ist an zwei Peaks erkennbar, von denen einer einen Übergangszustand darstellt, der sich nach 15 min bis 20 min wieder zurückbildet. Nach der Alterung der Elektroden ist der Elektrodenwiderstand stark erhöht, und die Bildung von Sauerstoffpeaks findet unter den gewählten Bedingungen beinahe gar nicht mehr statt. Dies könnte daran liegen, dass durch die hochohmige Elektrode während der anodischen Haltezeit nicht genügend Strom fließt, um vorhandene Speicherkapazitäten mit Sauerstoff zu füllen. Ob die Größe und Art der Speicherkapazitäten sich (z.B. durch eine Änderung der Elektrodenfeinstruktur) verändert haben, lässt sich aufgrund des beinahe vollständigen

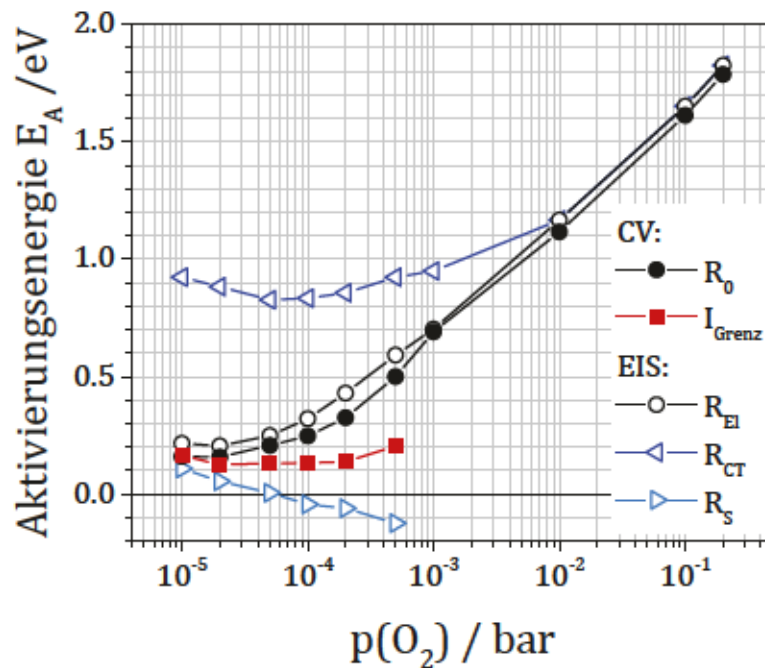


Abbildung 4.36: Aktivierungsenergien der Mikroelektrode bei $T > 650^\circ\text{C}$. R_{CT} , R_s aus Impedanzspektren, R_0 und I_{Grenz} aus Cyclovoltammogramm bestimmt.

Fehlens der Peaks nach der Alterung nicht feststellen.

$T > 650^\circ\text{C}$ Der Gesamtelektrodenwiderstand, bestimmt aus der Steigung im Nullpunkt des Cyclovoltammogramms, erhöht sich durch die hydrothermale Alterung gleichmäßig im gesamten Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbereich. Die Aktivierungsenergie bleibt bei der Nanoelektrode beinahe identisch, bei der Mikroelektrode dagegen ist sie im mittleren $p(\text{O}_2)$ -Bereich um bis zu 0.4 eV erhöht.

Der Grenzstrom der Elektroden in sauerstoffarmer Atmosphäre wird der Colimitierung aus Adsorption/Oberflächendiffusion zugeschrieben und die zugehörige Aktivierungsenergie liegt im Bereich 0.1 eV bis 0.2 eV. Nach der Alterung ist die Aktivierungsenergie nur wenig erhöht. Die Feststellung der Alterung ist mit dieser Methode daher nur möglich, wenn eine präzise Messung erfolgt und eine sehr stabile Probe als Referenz vorhanden ist.

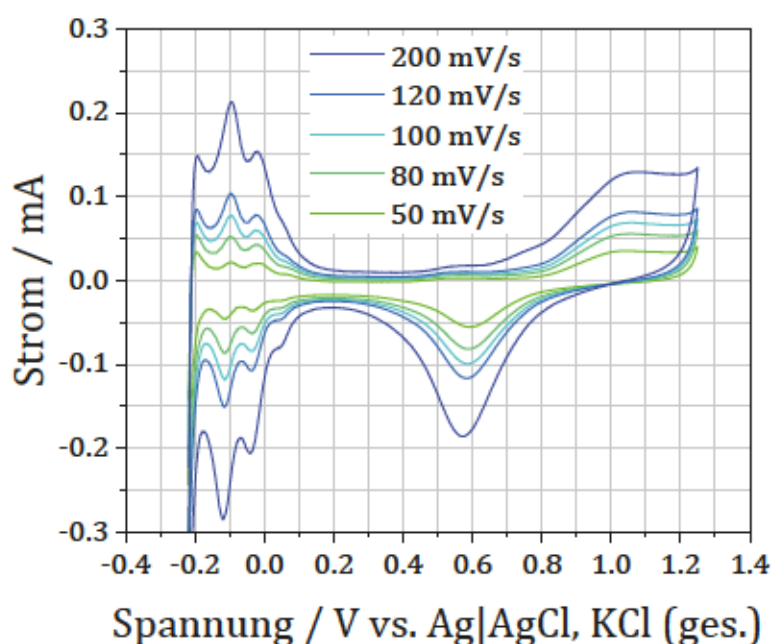


Abbildung 4.37: Beispiel eines Deckschichtdiagramms der Nanoelektrode in 0.5 M H_2SO_4 .

4.4 CYCLOVOLTAMMETRIE IN WÄSSRIGEM ELEKTROLYTEN

Wird der Spannungsbereich zwischen -0.2 V und $+1.5\text{ V}$ vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}$ zyklisch durchlaufen, so erhält man ein Deckschichtdiagramm, dessen Peaks aus der Bildung und Ablösung von Sauerstoff- und Wasserstoffdeckschichten auf der Platinoberfläche resultieren (Abb. 4.37).

Einfluss der Scanrate Wie in jeder Cyclovoltammetrie erhöht sich mit der Scanrate auch der gemessene Strom (Abb. 4.37). Da an jedem Messpunkt bereits nach einer kürzeren Wartezeit der Strom aufgezeichnet wird, werden keine statischen Zustände gemessen. Um eine zügige, vergleichbare Messung zu ermöglichen, wurde eine Scanrate von 120 mV s^{-1} gewählt.

4.4.1 TYPISCHE CHARAKTERISTIKA DER DECKSCHICHTDIAGRAMME

Wasserstoffdesorption Aufgrund der möglichen Absorption von Sauerstoff in Platin wird empfohlen, für die Oberflächenbestimmung aus dem Deckschichtdiagramm die Desorption von Wasserstoff zu verwenden [63]. Hierfür wurde der kapazitive Doppel-

Tabelle 4.1: Oberflächen aus der Quantitativen Gefügeanalyse (QGA, Kap. 4.1.1) im Vergleich zur Integration des Wasserstoffdesorptionspeaks. Angegeben sind dimensionslose Faktoren, wobei 1 der gesinterten Druckfläche der Elektrode von 12.8 mm^2 entspricht.

Elektrode	$A_{Pt,QGA}$	$A_{YSZ,QGA}$	$A_{Pt,QGA} + A_{YSZ,QGA}$	A_{CV} (H-Peak)
Nano	2.28	13.27	15.55	14.3
Nano-A	1.13	6.54	7.67	6.88
Nano-B	2.30	6.86	9.16	8.55
Nano-C	2.19	13.13	15.32	9.57

schichtstrom abgezogen und die drei bis vier beobachteten Wasserstoffpeaks integriert. Von der Elektrode Nano-A wurden zwei Exemplare vermessen, deren adsorbierte Ladungsmengen sich um ca. $10 \mu\text{C}$ unterscheiden (Abb. 4.38). Die Ladungsmengen bei den Elektroden Nano-B und Nano-C sind $40 \mu\text{C}$ bzw. $60 \mu\text{C}$ höher und die Elektroden damit gut voneinander zu unterscheiden. Nach diesen Messungen hat Nano-C die größte mit Wasserstoff belegte Oberfläche, es folgt Nano-B und Nano-A. Dies stimmt in erster Näherung mit dem Ergebnis der quantitativen Gefügeanalyse überein, da dort die Elektrode Nano-A die mit Abstand kleinste Platinoberfläche aufweist.

Aus der so bestimmten Ladungsmenge des Wasserstoff-Desorptionspeaks wurde die mit Wasserstoff belegte Oberfläche berechnet. Unter der Annahme, dass eine Monolage Wasserstoffatome auf der Platinoberfläche adsorbiert, und dass die zugehörige Ladung $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ beträgt [63] (Ross [87] benutzt $240 \mu\text{C cm}^{-2}$), ergeben sich die Oberflächen in Tab. 4.1. Hierbei fällt auf, dass die Platinoberfläche aus der QGA $A_{Pt,QGA}$ nicht mit der aus dem Cyclovoltammogramm bestimmten Oberfläche A_{CV} korreliert. Eine mögliche Erklärung ist die Verschiebung des adsorbierten Wasserstoffs auf die benachbarte YSZ-Oberfläche, der sog. „Spillover-Effekt“ [88, 40]. Der Spillover-Effekt wurde recht deutlich an Pt/Glas-Elektroden mit Oberflächendurchmessern im Bereich 10 nm bis 100 nm beobachtet [89] und mit dem Auftreten eines zusätzlichen Desorptionspeaks im Deckschichtbereich in Verbindung gebracht.

Unter der Annahme, dass die YSZ-Körner in der Cermet-Struktur vollständig mit Wasserstoff bedeckt werden, kann die gesamte Oberfläche beider Phasen $A_{Pt,QGA} + A_{YSZ,QGA}$ mit der cyclovoltammetrisch bestimmten Oberfläche verglichen werden. Die Werte aus beiden Methoden passen dann recht gut zusammen. Bei der Elektrode Nano-C wurde jedoch eine geringere cyclovoltammetrische Oberfläche gemessen, was dadurch erklärt werden könnte, dass die feinen YSZ-Körner in dieser Cermet-Struktur zwar eine große Oberfläche besitzen, sich aber hauptsächlich in den Poren befinden und im Vergleich zu den anderen Elektroden schlecht an die Platinphase angebunden sind (s. Kap. 4.1.1).

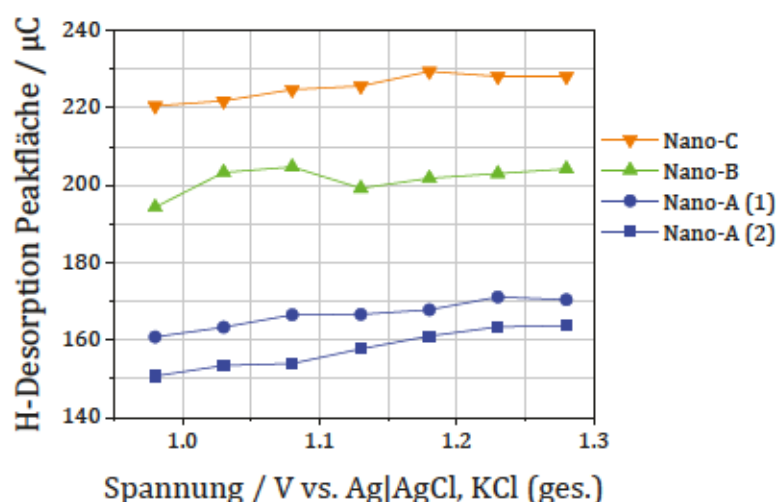


Abbildung 4.38: Integration der Wasserstoffpeaks. Es wurden mehrere Messdaten mit unterschiedlichen positiven Umkehrpotentialen aufgenommen, die jedoch nur den Sauerstoffpeak, nicht die Wasserstoffpeaks beeinflussen.

Sauerstoffdesorption Bei der Adsorption von Sauerstoff auf Platin ist der Rückschluss auf die Platinoberfläche nicht möglich, es bilden sich mit steigender anodischer Haltezeit Oxidschichten, die mehr als eine Monolage dick sein können. Obwohl der Sauerstoffpeak nicht für die Bestimmung der verfügbaren Elektrodenoberfläche verwendet werden sollte, kann er eine Aussage über die Reaktion der Platinoberfläche mit Sauerstoff machen. Trägt man die Fläche des Sauerstoffreduktionspeaks über dem anodischen Umkehrpotential auf, so ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Elektrodenstrukturen erkennbar (Abb. 4.39). Die Größe des Sauerstoffreduktionspeaks beim Rückwärtsscan steigt zunächst linear mit der Verschiebung des Umkehrpotentials an. Ab einem Umkehrpotential von ca. 1.5 V vs. Ag|AgCl, KCl(ges.) wächst der Peak mit einer größeren Steigung. In diesem Bereich entsteht gasförmiger Sauerstoff. Der Anstieg des Sauerstoffpeakstroms mit dem Umkehrpotential verläuft in diesem Bereich für beide Elektroden parallel, was bedeutet, dass der erzeugte gasförmige Sauerstoff an beiden Elektroden in gleichem Maße verbleibt und beim kathodischen Scan reduziert wird. Unterhalb von 1.5 V ist die Steigung der Nanoelektrode ca. doppelt so hoch wie die der Mikroelektrode, was bedeutet, dass sie schneller eine Oxidschicht auf- und abbaut.

4.4.2 ABBILDUNG DER ALTERUNG IN DEN DECKSCHICHTDIAGRAMMEN

Zur Feststellung des Einflusses verschiedener Alterungseffekte auf die Deckschichtdiagramme wurden unterschiedlich gealterte Elektroden untersucht.

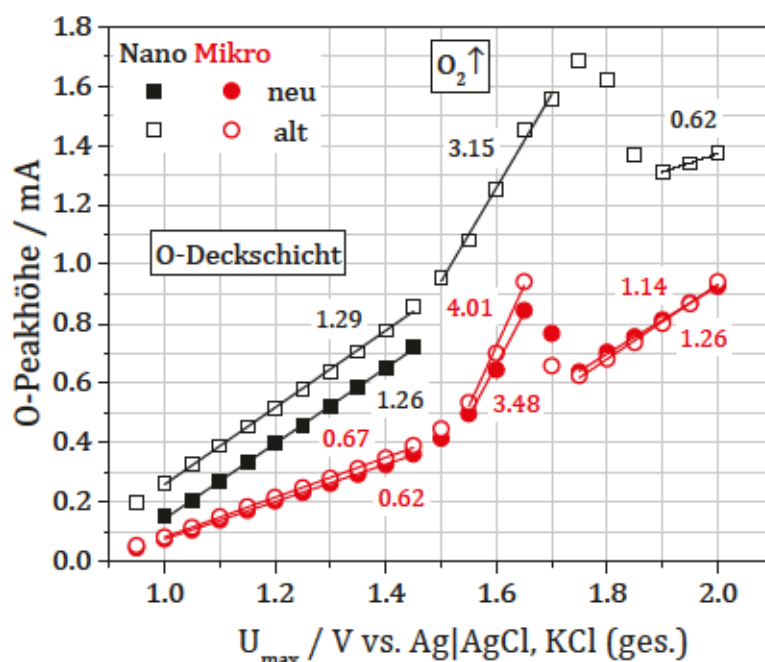


Abbildung 4.39: Peakstrom des Sauerstoffdesorptionspeaks von Mikro- und Nanoelektrode in Abhängigkeit des anodischen Umkehrpotentials.

Reduzierte Elektroden Hierfür wurden Proben verwendet, bei denen durch eine zu große angelegte Spannung in sauerstoffarmer Atmosphäre bereits eine der Elektroden reduziert wurde (Abb. 4.41a). Bei der Nanoelektrode fließt ein höherer Strom bei reduzierter Arbeitselektrode. Ist die Elektrode auf der Rückseite des Festelektrolyten reduziert worden, so ist der Stromfluss hingegen erniedrigt. Eine mögliche Erklärung für den erhöhten Stromfluss ist, dass zusätzlich zu der vorhandenen Platinoberfläche nun auch reduzierte und damit elektronisch leitfähige Oberfläche der Zirkoniumdioxid-Keramik als Elektrodenfläche zur Verfügung steht. Dies entspricht einer Vergrößerung der aktiven Oberfläche der Elektrode. Das Auftreten eines solchen Effekts wird auch bei Hochtemperaturmessungen an Festelektrolytelektroden vermutet, wo es der Ausdehnung der Reaktionszone von der Dreiphasengrenze auf die Zweiphasengrenze $O_2|Pt$ entspricht.

Silicium-vergiftete Elektroden Die Vergiftung der Elektroden mit Silicium (Abb. 4.41b) zeigt keinen erkennbaren Einfluss auf die Höhe der Wasserstoffpeaks, die zugängliche Elektrodenoberfläche bleibt also durch die Siliciumvergiftung unverändert. Allerdings sind die Sauerstoffreduktionspeaks nach der Vergiftung geringer als bei neuen Elektroden. Dies ist bereits nach 4-stündiger Vergiftungszeit der Fall, die 8-stündige Vergiftungszeit hat keinen zusätzlichen Effekt mehr. Es ist damit gezeigt, dass sich durch die Siliciumvergiftung die Platinoberfläche in ihrer katalytischen Aktivität für die Sauerstoffreduktion verändert. Da sich im Bereich der Wasserstoffadsorption keine

Änderungen ergeben, ist keine Verringerung der verfügbaren Oberfläche der Grund. Auch während der Sauerstoffdeckschicht-Bildung sind die Ströme vergleichbar. An den Siliciumvergifteten Elektroden scheint lediglich die Desorption von Sauerstoff erschwert zu sein. Dies könnte an der großen Affinität von Silicium für Sauerstoff [90] liegen. Es wurde in der Literatur die Bildung von SiO_2 auf Platin nach einer Vergiftung mit Hexamethyldisiloxan gefunden [91]. Die Impedanzspektren, die an neuen und Siliciumvergifteten Elektroden aufgenommen wurden (Abb. 4.40) zeigen, dass sich hauptsächlich der Adsorptions-/Oberflächendiffusionswiderstand erhöht hat. Bei der Mikroelektrode findet eine fortschreitende Alterung des Oberflächenwiderstands statt, die im Impedanzspektrum zu sehen ist. Damit wurde die Wirksamkeit der Methode zur Feststellung einer veränderten katalytischen Aktivität der Platinoberfläche für die Reaktion mit Sauerstoff gezeigt. Der Durchtrittswiderstand steigt bei einer Verlängerung der Siloxan-Exposition nicht mehr weiter an. Bei der feiner strukturierten Nano-Elektrode bleibt der Durchtrittswiderstand in etwa gleich, jedoch steigt der Korn/Korngrenz-widerstand mit der Dauer der Siloxan-Exposition an.

Im Kontext dazu sind die REM-Aufnahmen in Kap. 4.1.2 zu betrachten. Dort wurde beobachtet, dass Proben, die Siloxan ausgesetzt waren, eine Belegung der Platinoberfläche besitzen. Eine mögliche Erklärung für die verringerte Höhe der Sauerstoffdesorptions-Peaks ist die stärkere Bindung der adsorbierten Sauerstoffspezies an die Siliciumhaltige Oberfläche.

Hydrothermal gealterte Proben Auch in den Impedanzmessungen hydrothermal gealterter Proben ist der Widerstand der Adsorption/Oberflächendiffusion erhöht. Bisher ist nicht klar, ob sich durch die hydrothermale Alterung tatsächlich Adsorption und Oberflächendiffusion verändern, oder ob es sich ausschließlich um eine Blockierung von Dreiphasengrenzen und dadurch verlängerte Diffusionswege handelt, wie von Vonau [6] beschrieben.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Wasserstoff-Deckschichtbildung auf der Elektrode verändert hat (Abb. 4.42). Die Höhe der Wasserstoffpeaks ist etwas kleiner als im Neuzustand. Der Stromfluss an einer der gealterten Nanoelektroden ist deutlich erhöht, was eventuell auf eine Reduzierung des Zirkoniumdioxids während der Alterung zurückzuführen ist.

In den Cyclovoltammogrammen wurden bis zu vier Wasserstoffdesorptionspeaks beobachtet. Sie resultieren aus der Facettierung der Platinpartikel und werden mit der Ablösung der Wasserstoffdeckschicht von verschiedenen Kristallflächen erklärt. Bei verschiedenen Autoren finden sich jedoch unterschiedliche Zuordnungen [87, 92, 93]. Auch bei einkristallinen Oberflächen treten alle Peaks auf, da durch die Sauerstoff-Belegung

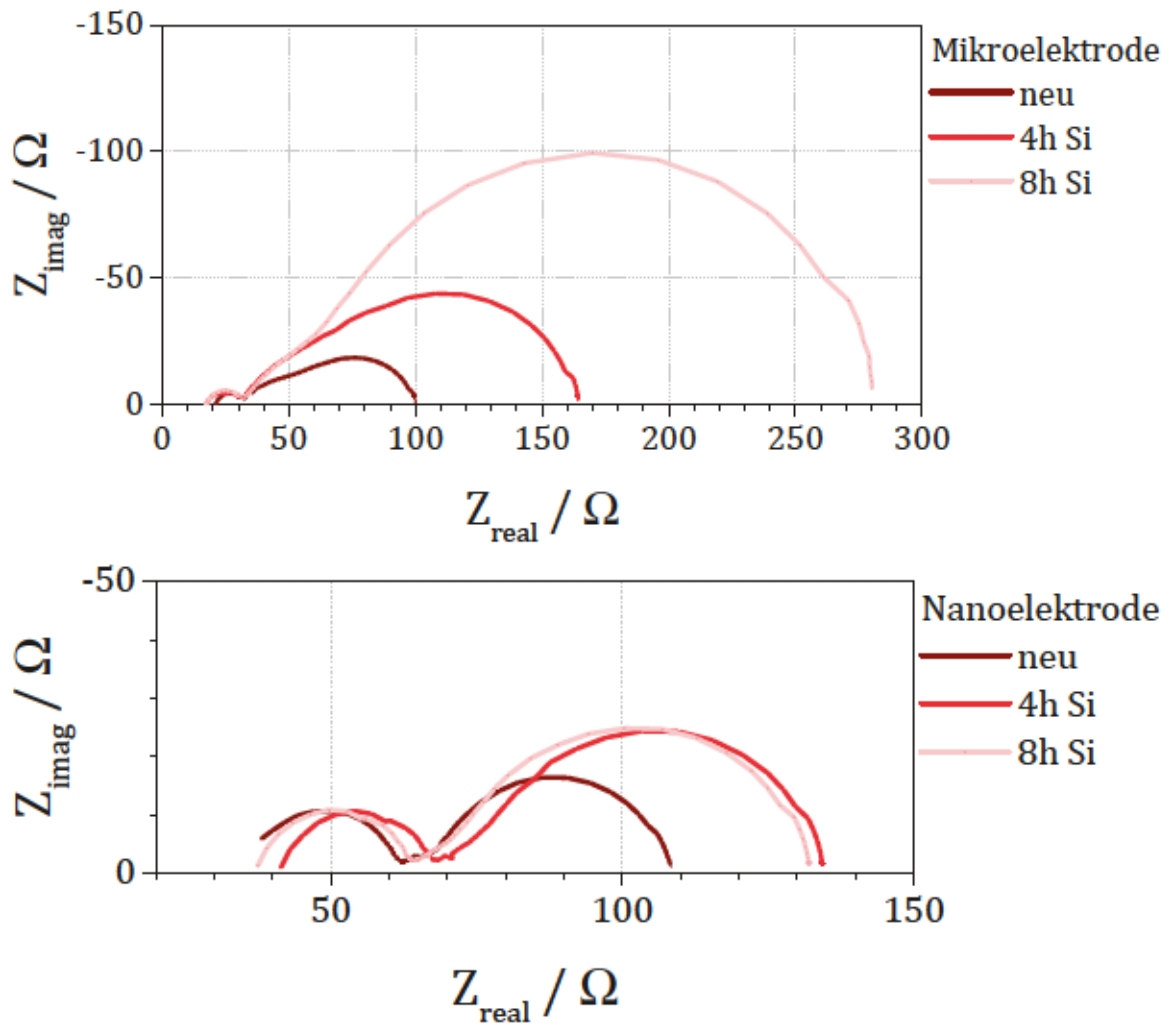


Abbildung 4.40: Impedanzspektren von neuen und Siliciumvergifteten Mikroelektroden (oben) und Nanoelektroden (unten) bei $T = 690^\circ\text{C}$ und $p(\text{O}_2) = 10^{-4}$ bar.

und das Zyklieren Defekte entstehen [87]. Gestufte und rekonstruierte Oberflächen zeigen unterschiedliche Peakhöhen [94]. Durch zyklisches Durchfahren eines bestimmten Spannungsbereichs kann der Anteil der verschiedenen Facetten verändert werden [92]. Bei ca. +50 mV vs. Ag|AgCl ist sowohl bei der Wasserstoffadsorption als auch bei der -desorption ein vierter, kleinerer Peak zu sehen. Bei allen gealterten Elektroden ist dieser Peak höher als bei der neuen Elektrode, die anderen drei Peaks sind jedoch niedriger. Dies lässt darauf schließen, dass sich die Oberflächenstruktur der Elektrode verändert hat, und nun vermehrt Adsorptionsplätze auf einer anderen kristallographischen Ebene vorhanden sind. Gestützt wird dies durch den Vergleich mit den REM-Aufnahmen in Kap. 4.1.2, in denen eine Facettierung sichtbar wird.

Der Strom der Sauerstoffdeckschichtbildung bei den neuen Elektroden fließt ab 1 V bis 1.2 V, wohingegen bei den gealterten Elektroden bereits um 0.8 V zwei Peaks auftreten. Die Reduktion der Sauerstoffdeckschicht ist bei den gealterten Elektroden zu kleineren Potentialen verschoben, der maximale Strom zeigt keine eindeutige Änderung durch die Alterung.

Somit scheint durch die hydrothermale Alterung die allgemeine katalytische Aktivität der Platinoberfläche nicht negativ beeinflusst zu werden. Jedoch ändert sich die Form des Cyclovoltammogramms und die Höhe der auftretenden Peaks, was vermutlich auf einer veränderten Oberflächenbeschaffenheit des Platins beruht. Die starken Veränderungen des Adsorptions-/Diffusionswiderstands in den Impedanzspektren (s. Kap. 4.2) sind daher kaum auf eine veränderte Platinoberfläche zurückzuführen, sondern vielmehr auf den verlängerten Transportweg des adsorbierten Sauerstoffs bei der Blockierung von Dreiphasengrenzen, wie dies bereits von Vonau [6] vermutet wurde. Der Effekt der Oberflächenveränderung hat vermutlich nur einen geringen Einfluss, könnte sich aber auf Adsorption und Oberflächendiffusion durchaus auswirken.

4.4.3 BEWERTUNG UND AUSSAGEKRAFT DER METHODE IM HINBLICK AUF ALTERUNGSMECHANISMEN

Die Cyclovoltammetrie in wässrigem Elektrolyten kann eingesetzt werden, um Veränderungen einer Platinoberfläche auf einem Festelektrolyten festzustellen. Die Wasserstoffpeaks liefern hierbei eine zuverlässigere Aussage über die zur Verfügung stehende Platinoberfläche als die Sauerstoffpeaks. Jedoch enthält die aus den Wasserstoffdesorptionspeaks bestimmte Oberfläche vermutlich auch die YSZ-Oberfläche oder Anteile der YSZ-Oberfläche. Eine Übereinstimmung der aus der Wasserstoffdeckschichtdesorpti-

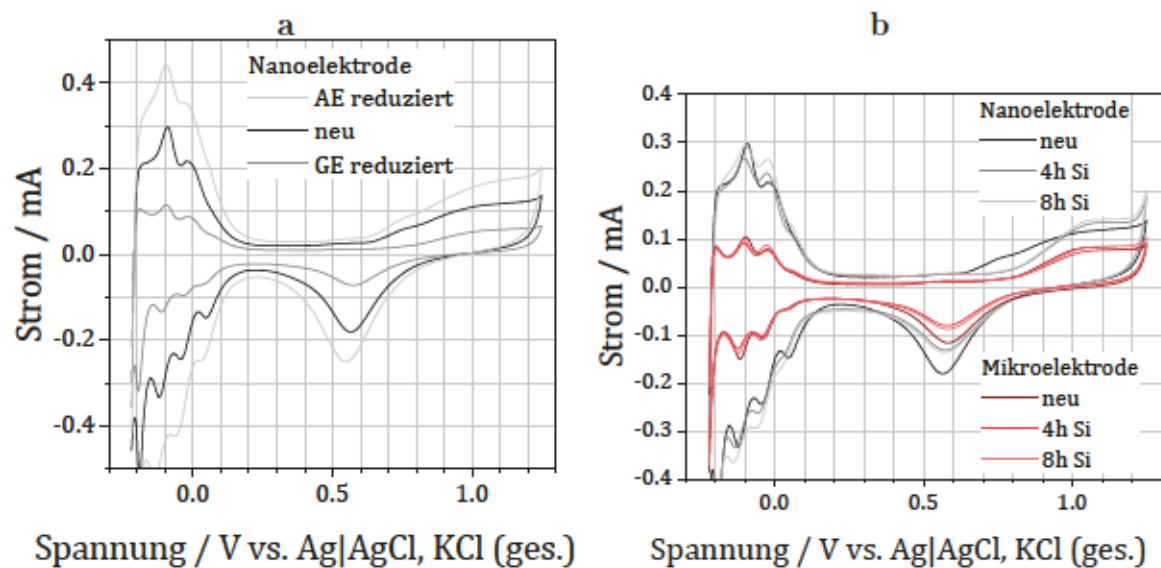


Abbildung 4.41: Deckschichtdiagramme von Platinelektroden im Neuzustand sowie a mit reduzierten und b mit Silicium vergifteten Elektroden.

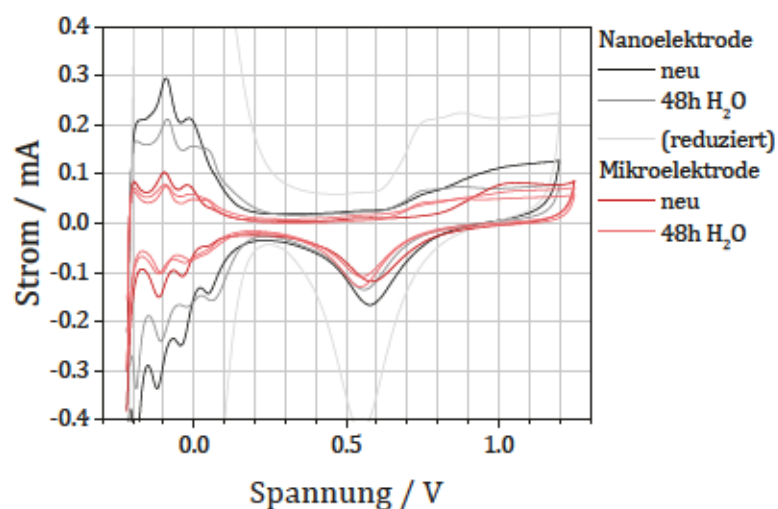


Abbildung 4.42: Deckschichtdiagramme von Platinelektroden im Neuzustand sowie hydrothermal gealterten Elektroden. Bei der Elektrode mit deutlich erhöhtem Stromfluss ist vermutlich das Zirkoniumdioxid reduziert worden.

on berechneten Elektrodenoberflächen mit denen aus der quantitativen Gefügeanalyse konnte erzielt werden. Für eine genaue Bestimmung der Platinoberfläche von Cermet-Elektroden ist die Methode daher nicht geeignet.

Elektroden, die zuvor durch Reduzierung des Zirkoniumdioxids geschädigt wurden, zeigen höhere Ströme, was auf elektronisch leitfähiges Zirkon vermuten lässt. Hydrothermal gealterte Proben unterscheiden sich nur sehr wenig in ihren Wasserstoffpeaks, daher bleibt die Größe der belegbaren Oberfläche gleich. Es wird jedoch ein vierter Wasserstoffpeak sowohl bei der Adsorption als auch bei der Desorption beobachtet, der auf eine veränderte Struktur der Platinoberfläche hindeutet. Die Sauerstoffdeckschichtbildung beginnt bei den gealterten Elektroden in Form zweier deutlich sichtbarer Peaks bereits ab ca. 0.6 eV. Die Sauerstoffreduktion ist etwas zu niedrigeren Potentialen verschoben, ein Zusammenhang zwischen Peakhöhe und Alterungszustand ist jedoch nicht erkennbar.

Mit Silicium vergiftete Proben zeigen bei der Deckschichtbildung und -ablösung mit Wasserstoff keinerlei Veränderung gegenüber dem Neuzustand. Jedoch sind die Sauerstoffreduktionspeaks bei Siliciumvergifteten Elektroden reproduzierbar geringer als bei neuen Elektroden. Eine von 4 h auf 8 h erhöhte Vergiftungsdauer zeigt keinen Einfluss. Die Sauerstoffdeckschichtbildung findet hauptsächlich erst ab 0.8 eV statt.

Somit ist die hydrothermale Alterung vor allem an einer veränderten Form und Peaklage im Cyclovoltammogramm erkennbar, die Siliciumvergiftung an kleineren Sauerstoffreduktionspeaks. Insgesamt konnte erstmals gezeigt werden, dass eine Charakterisierung von Hochtemperaturelektroden in wässriger Lösung möglich ist. Die Aussage über die Aktivität der Oberfläche ist auch für Hochtemperaturmessungen relevant.

4.5 CHRONOAMPEROMETRIE

Unter Chronoamperometrie versteht man die Messung des Stroms über die Zeit bei konstanter Spannung. Mit dieser Methode kann die Kapazität einer Elektrode bestimmt und deren Alterung über die Zeit verfolgt werden.

4.5.1 KAPAZITÄTSBESTIMMUNG AUS CHRONOAMPEROMETRIE

Bei der Bestimmung der Kapazität muss beachtet werden, dass es mehrere Möglichkeiten gibt, wie das Elektrodensystem Ladung speichern kann. Dazu gehört die elektrostatische Doppelschichtkapazität, die durch Anlagerung von Ladungen an der Pt|YSZ-Grenzfläche entsteht, und die chemische, sogenannte „Pseudokapazität“, die Ladung

durch Bildung einer chemischen Spezies, in diesem Fall Platinoxide, speichert. Die chemische Kapazität ist zwei bis drei Größenordnungen größer als die elektrostatische Kapazität [84, 1], die $10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$ bis $10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$ beträgt [95, 96]. Die Ladestromverläufe in Abb. 4.43a zeigen, dass bei geringem Sauerstoffpartialdruck die Ladedauer unabhängig von der Temperatur ca. 0.1 s beträgt. Lediglich der anfängliche Strom ist bei höherer Temperatur höher. Die Größenordnung der geflossenen Ladungsmenge unterscheidet sich jedoch kaum. Der sich einstellende Gleichstrom ist bei allen Temperaturen ähnlich und hauptsächlich vom zur Verfügung stehenden Sauerstoff abhängig.

Dagegen sind die Ladedauern bei hohem Sauerstoffpartialdruck (Abb. 4.43b) bei hoher Temperatur auf 1 ms verkürzt, bei 550 °C auf 1 s verlängert. Dies deutet darauf hin, dass sich unter diesen Bedingungen Platinoxid bildet. Bei 500 °C ist offenbar die Geschwindigkeit der Platinoxidbildung bereits reduziert, sodass dies nicht in einer sichtbaren Erhöhung des Stroms gegenüber dem DC-Stromniveau resultiert.

Nach Abzug des DC-Stroms und Integration der geflossenen Ladung über der Zeit kann nach Gl. 3.1 die Kapazität bestimmt werden. In Abb. 4.44a ist die Kapazität einer neuen Elektrode dargestellt. Die Kapazität der neuen Elektrode ist bei hoher Temperatur und hohem Sauerstoffpartialdruck niedrig ($5 \cdot 10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$) und steigt mit sinkender Temperatur an bis auf $5 \cdot 10^{-3} \text{ F cm}^{-2}$. Dies kann mit der verbesserten Adsorption und der Möglichkeit der Platinoxid-Bildung in diesem Temperaturbereich erklärt werden. Bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck hat die Temperatur keinen Einfluss auf die gemessene Kapazität. Die Kapazität beträgt hier ca. $5 \cdot 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$.

Der Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbereich, der in der Impedanzmessung niedrige Elektrodenwiderstände ergibt, fällt mit dem Bereich niedriger Kapazitäten bis $5 \cdot 10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$ zusammen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass in einer parallelen RC-Schaltung die Kapazität immer nur so weit geladen werden kann, wie die Ladung in derselben Zeiteinheit nicht über den Widerstand abfließen kann. Ist der Widerstand also niedrig, ist keine Ladung übrig, um die Kapazität zu laden.

Kapazitäten nach der Alterung Bei der gealterten Elektrode ist die mittels Ladestromkurven ermittelte Kapazität erhöht. Eine geometrische Vergrößerung der Zweiphasengrenze durch Feinstrukturveränderungen müsste auch die im gesamten gemessenen Temperatur-/Sauerstoffpartialdruck-Bereich maximal erreichbare Kapazität erhöhen. Da dies aber nicht der Fall ist, wird daraus gefolgert, dass die Ursache der erhöhte Widerstand der Elektrode ist. Dieser verhindert das schnelle Abfließen der Ladungen und ermöglicht dadurch die vollständige Ladung der vorhandenen Kapazität an der Zweiphasengrenze. Bei hoher Temperatur und hohem Sauerstoffpartialdruck wird eine ungewöhnlich stark erhöhte Kapazität der gealterten Elektrode gemessen. Typischerweise ist der Widerstand im gesamten Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbereich

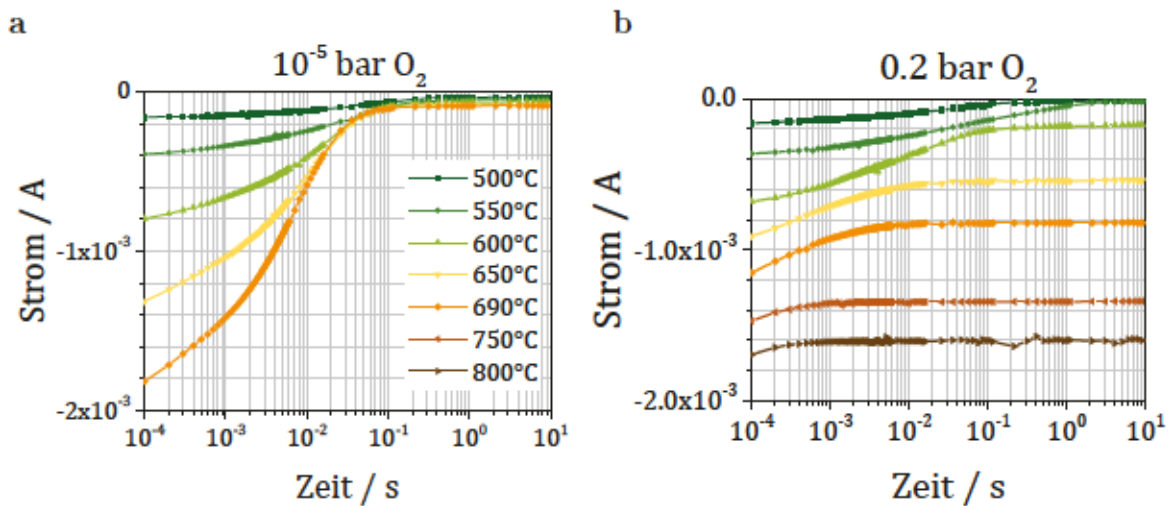


Abbildung 4.43: Verlauf des Ladestroms bei einem Spannungssprung von +100 mV auf -100 mV a bei 10^{-5} bar O_2 und b bei 0.2 bar O_2 in der Atmosphäre (Elektrode Nano-B).

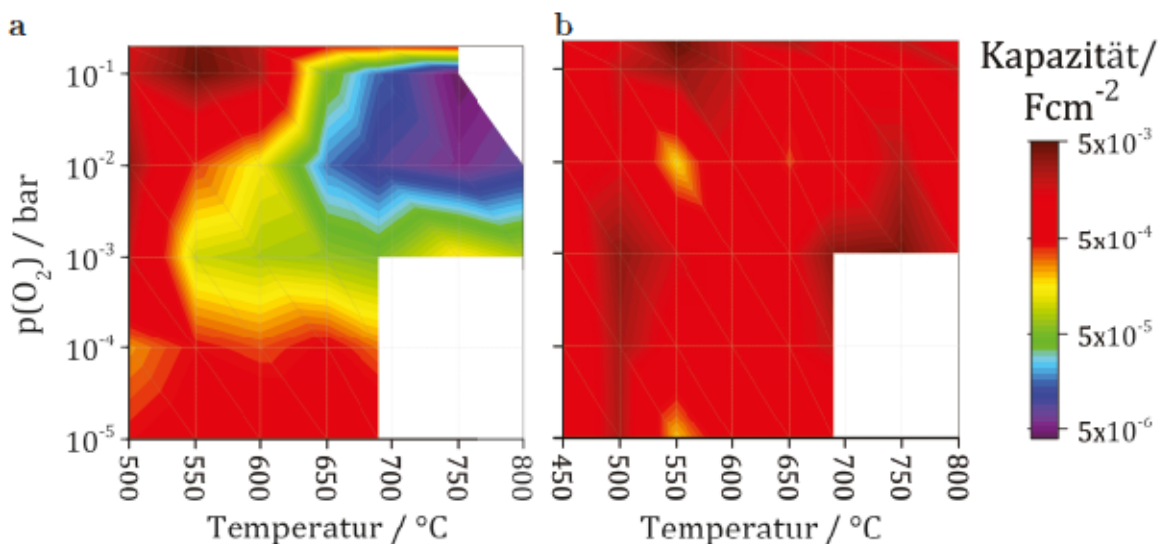


Abbildung 4.44: Kapazität einer a neuen und b gealterten Elektrode, berechnet aus der Aufladung der Doppelschichtkapazität bei einem Spannungssprung (Elektrode Nano-B). Im Bereich hoher Temperaturen und niedriger Sauerstoffpartialdrücke liegen keine Messdaten vor.

etwas erhöht, bleibt jedoch in derselben Größenordnung wie im Neuzustand (s. Impedanzmessungen in Kap. 4.2 Abb. 4.10 und Abb. 4.23).

In einem zweiten Experiment wurden vier Elektroden an drei verschiedenen Betriebspunkten untersucht. Die ermittelten Kapazitätswerte ähneln denen im Neuzustand des ersten Experimentes. Nach der Beaufschlagung mit Spannung in wasserhaltiger Atmosphäre sind sie etwas höher. Ein Anstieg um mehrere Größenordnungen bei 750 °C und $p(O_2) = 0.2$ bar wie in Abb. 4.44b wird nicht beobachtet. Dies zeigt, dass die Methode eher weniger zuverlässig ist.

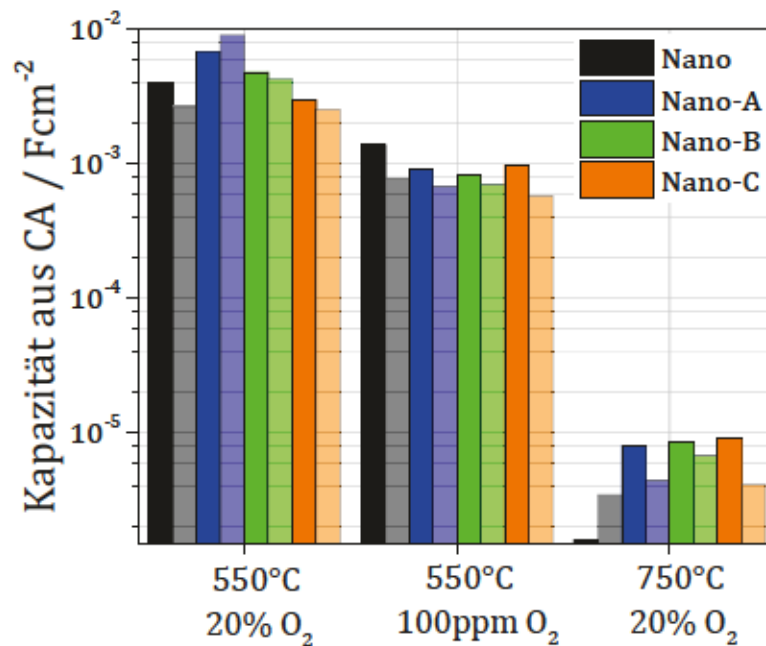


Abbildung 4.45: Kapazitäten verschiedener Modellelektroden vor (opake Balken) und nach (transparente Balken) hydrothermaler Alterung. Es sind die Kapazitäten an drei verschiedenen Betriebspunkten abgebildet.

4.5.2 ALTERUNG IN H₂O-HALTIGER ATMOSPHERE

Während der hydrothermalen Alterung wird bei konstanter Spannung $U_{DC} = -0.3 \text{ V}$ der Pumpstrom aufgezeichnet. Die Form der Pumpstromkurven (Abb. 4.46) entspricht meist einem biexponentiellen Abfall [6], teilweise überlagert mit einem linearen Anteil. Die Form der Pumpstromkurve von Elektroden mit derselben Feinstruktur ist ähnlich. Der Widerstand der bereits in trockener Atmosphäre vermessenen Elektroden ist höher und bleibt hoch über die gesamte Alterungsdauer in feuchter Atmosphäre. Die Nanoelektrode hat einen höheren Pumpstrom als die Mikroelektrode, und zeigt auch einen anderen Verlauf des Pumpstroms: Nach einem anfänglichen (bi-)exponentiellen Absinken bleibt der Pumpstrom auf konstantem Niveau. Bei der Mikroelektrode ist das anfängliche Absinken stärker ausgeprägt, nach einem Tag beginnt der Pumpstrom wieder linear anzusteigen. Die Unregelmäßigkeiten am zweiten und dritten Tag sind bei allen Proben identisch und werden daher der Versuchsumgebung zugeschrieben (z. B. Schwankungen in der Gaszufuhr).

In Abb. 4.47 wurden als Zwischenmessungen je ein Impedanzspektrum und ein kathodisches Cyclovoltammogramm aufgenommen. Die Durchführung von Zwischenmessungen führt zu einer kurz andauernden Erholung, der langfristige Verlauf des Pumpstroms bzw. Widerstands lässt sich dennoch mit einer exponentiellen Einhüllenden beschreiben. Die Erholung nach den Zwischenmessungen ist ebenfalls durch eine biexponentielle

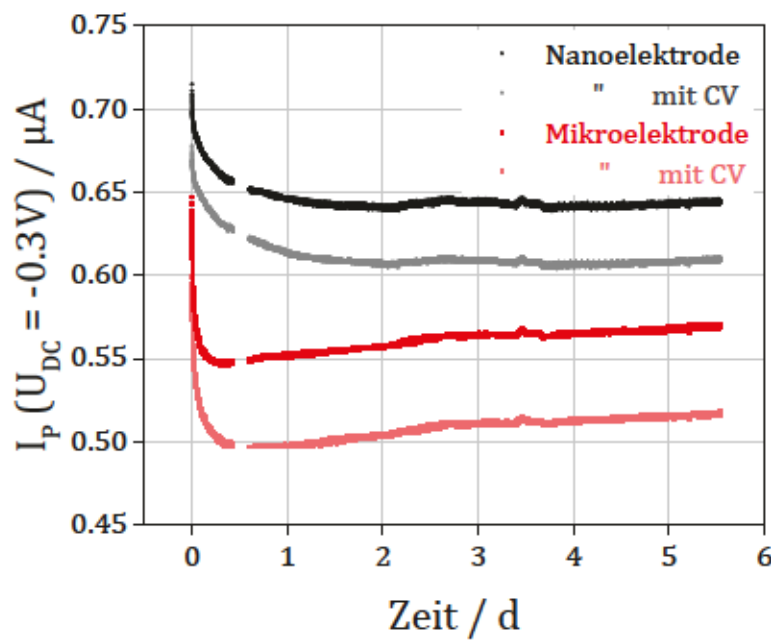


Abbildung 4.46: Der Verlauf des Pumpstroms während der Alterung ist für Elektroden mit gleicher Feinstruktur ähnlich.

Funktion beschreibbar, deren Halbwertszeiten $t_1 \approx 5$ s bis 10 s und $t_2 \approx 60$ s bis 90 s betragen (Abb. 4.49).

Um auszuschließen, dass die Regeneration allein durch die Messung stattfindet, wurde eine Alterung mit Pausen ohne Zwischenmessungen durchgeführt (Abb. 4.48). Es zeigt sich, dass auch in diesem Fall ein zwischenzeitlich erhöhter Pumpstrom vorliegt. Die Erhöhung ist mit ca. 0.5 mA sogar eine Größenordnung stärker als bei der Durchführung von Zwischenmessungen (35 µA).

Der gleichförmige Verlauf der Pumpstromkurven von Elektroden gleicher Feinstruktur wird auch in einem weiteren Experiment beobachtet, in dem Phasen der Alterung in trockener und wasserdampfhaltiger Atmosphäre abgewechselt wurden (Abb. 4.21a). Wird die Spannung in trockener Atmosphäre angeschaltet, so findet zu Beginn ein rasches Absinken des Pumpstroms statt, darauf folgt ein lineares Absinken über mehrere Tage. Innerhalb der Messzeiten in trockener Atmosphäre zeigen sich keinerlei Anzeichen für ein Ende der Degradation des Pumpstroms. Trotzdem findet keine merkliche Widerstandsänderung in den Impedanzmessungen statt. Wird Wasserdampf in die Atmosphäre geleitet, so sinkt der Pumpstrom zu Beginn stark ab und findet sich dann auf einem konstanten Niveau ein oder steigt sogar an. Die Erholung fällt bei stärker gealterten Elektroden stärker aus. Es scheint, als führt der Betrieb unter wasserdampfhaltiger Atmosphäre mit der Zeit immer wieder zu einem ähnlichen, konstanten Grenzwert. Die Abschaltung von Wasser an Tag 35 führt wie erwartet zu einer Erhöhung des

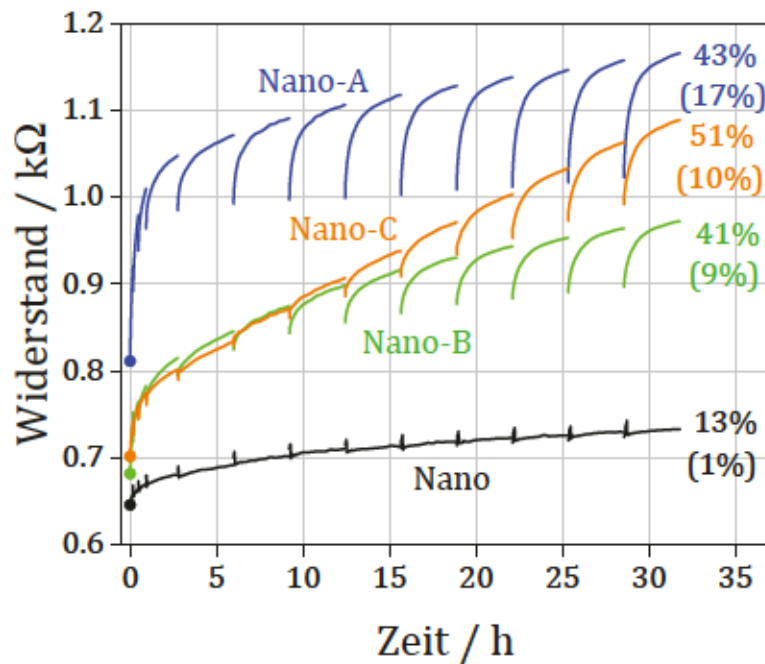


Abbildung 4.47: Während der hydrothermalen Alterung nimmt der Widerstand des Sensorelements zu. Zwischenmessungen verursachen eine kurzfristige Erholung. Die gesamte prozentuale Widerstandserhöhung ist angegeben, die reversible Erholung steht in Klammern.

Pumpstromes, da wieder mehr Elektrodenfläche für den Sauerstofftransport zur Verfügung steht. Bei der Mikroelektrode konnte an Tag 38 ein verstärktes Absinken des Pumpstroms durch eine kurze Phase in wasserdampfhaltiger Atmosphäre erreicht werden. Die Pumpfähigkeit der Nanoelektrode in trockener Atmosphäre verschlechtert sich nicht durch die dazwischen eingeschobene Betriebsphase in feuchter Atmosphäre.

Es tritt in einer Messpause jedoch nicht immer eine Regeneration auf, wie in Abb. 4.50 zu sehen ist. In der ersten Alterungsphase scheint zwar ein konstantes Pumpstromniveau erreicht zu sein, bei Fortsetzung der hydrothermalen Alterung sinkt der Pumpstrom der Elektroden jedoch weiter ab. Hierbei erhöht sich nur der R_S , der R_{CT} bleibt nach der anfänglich erfolgten Erhöhung konstant. In den Impedanzmessungen (Abb. 4.51) ist erkennbar, dass die Erhöhung des R_S bei Elektrode Nano-A im zweiten Abschnitt nur noch wenig voranschreitet, obwohl der Pumpstrom sich wie bei der Nanoelektrode weiter deutlich absenkt. Elektrode Nano-C erhöht ihren Widerstand R_S auch in der zweiten Alterungsphase, der Pumpstrom sinkt aber kaum. Das Absinken des Pumpstroms korreliert also nicht eindeutig mit bestimmten Widerstandserhöhungen im Impedanzspektrum.

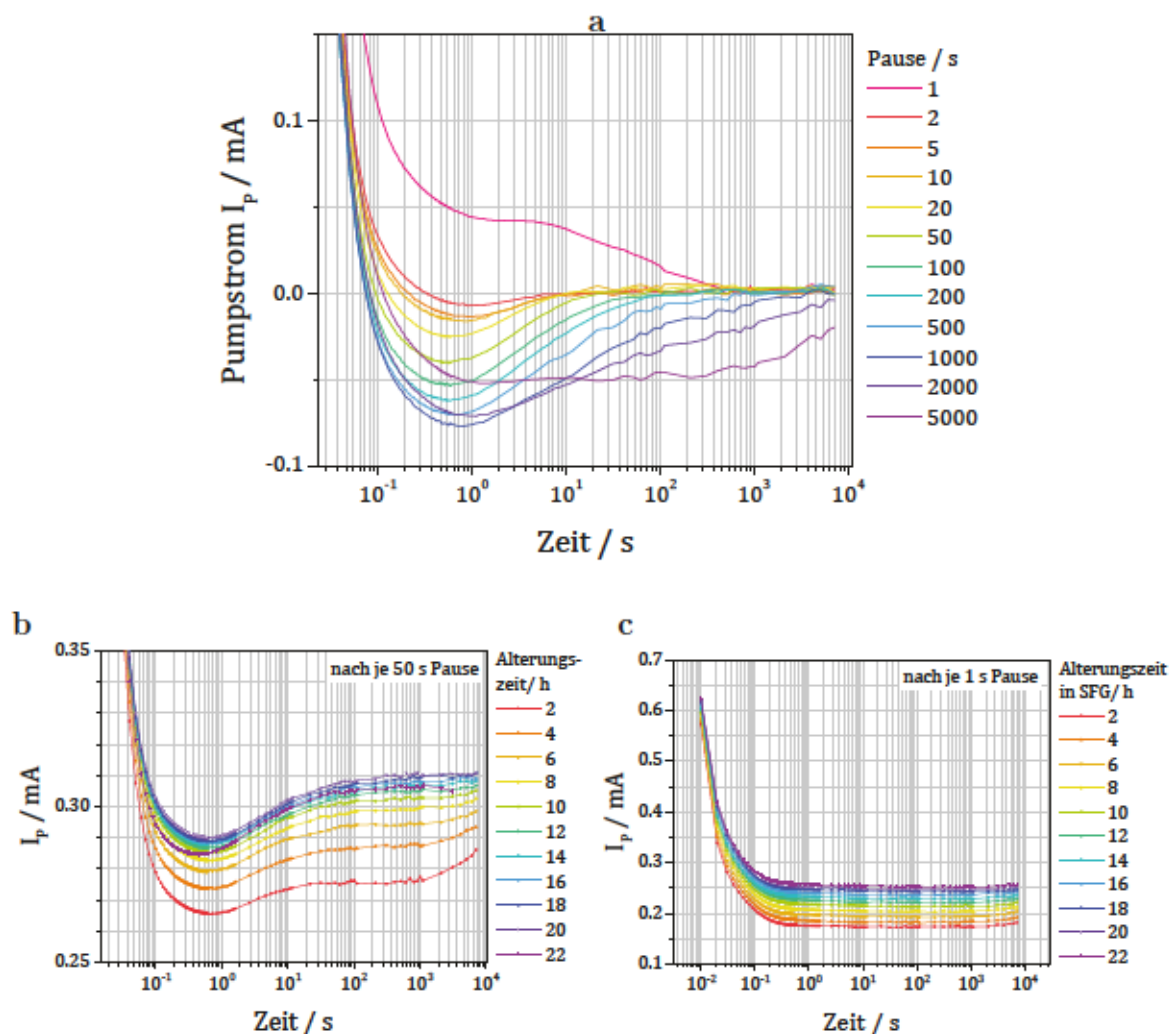


Abbildung 4.48: Regeneration des Pumpstroms der Elektrode Nano-B durch Pausen ohne Zwischenmessungen. **a** Die Variation der Pausenlänge verändert die Form des Pumpstromverlaufs. **b** Bei konstanter Pausenlänge von 50 s bleibt die Form der Pumpstromkurve über die Dauer der Alterung gleich. **c** Dasselbe gilt für eine Alterung in Synthetischem Fettgas (SFG), Pausenlänge 1 s.

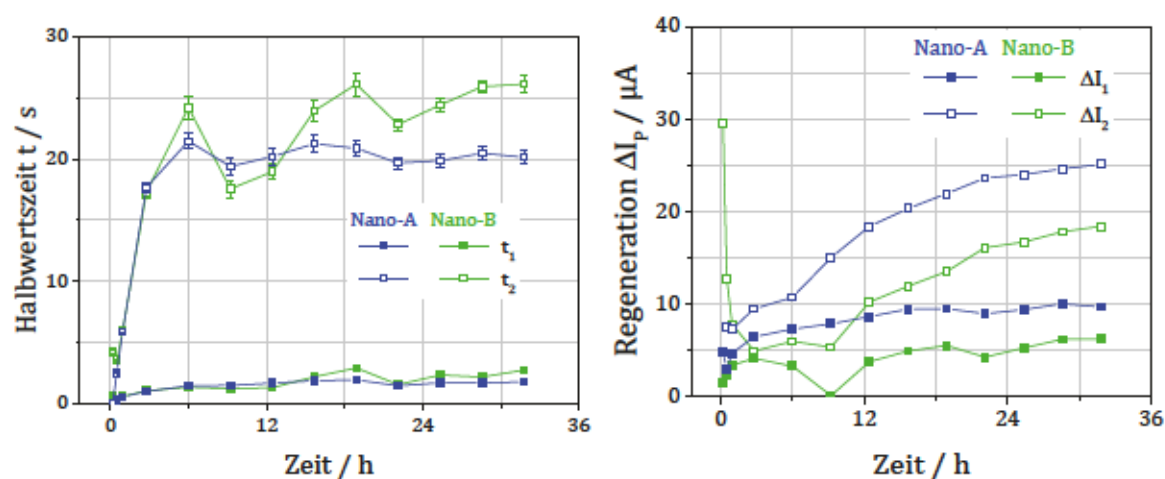


Abbildung 4.49: Auswertung der Erholung des Pumpstroms der Elektroden nach den Zwischenmessungen. a Halbwegszeiten des Regenerationseffektes b Stromamplituden des Regenerationseffektes am Beispiel zweier Elektroden.

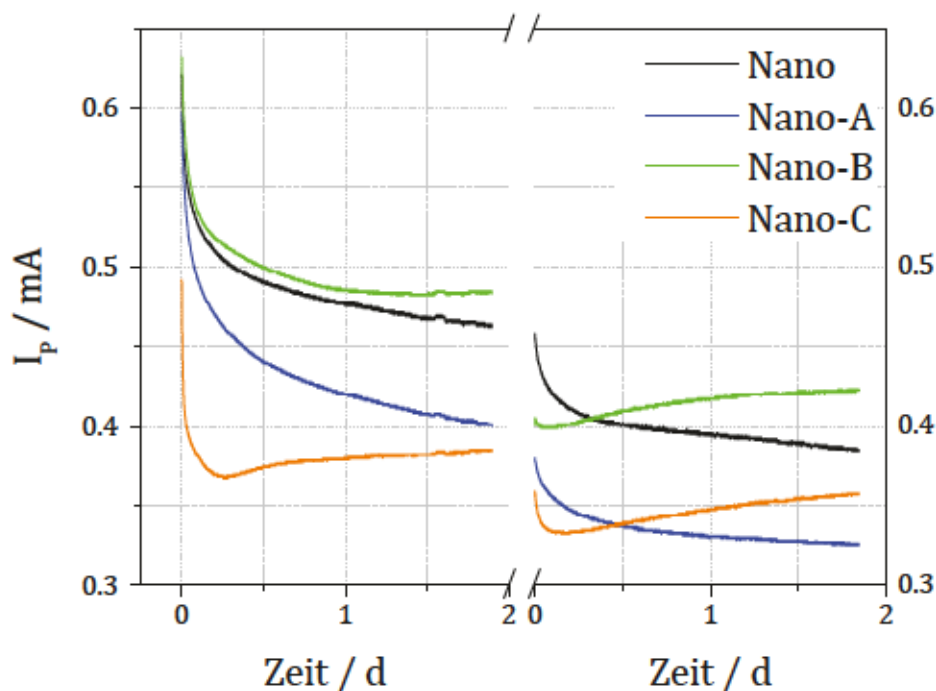


Abbildung 4.50: Pumpstromverlauf während der hydrothermalen Alterung. Nach zwei Tagen fand eine Zwischenmessung der Impedanz statt (Abb. 4.51).

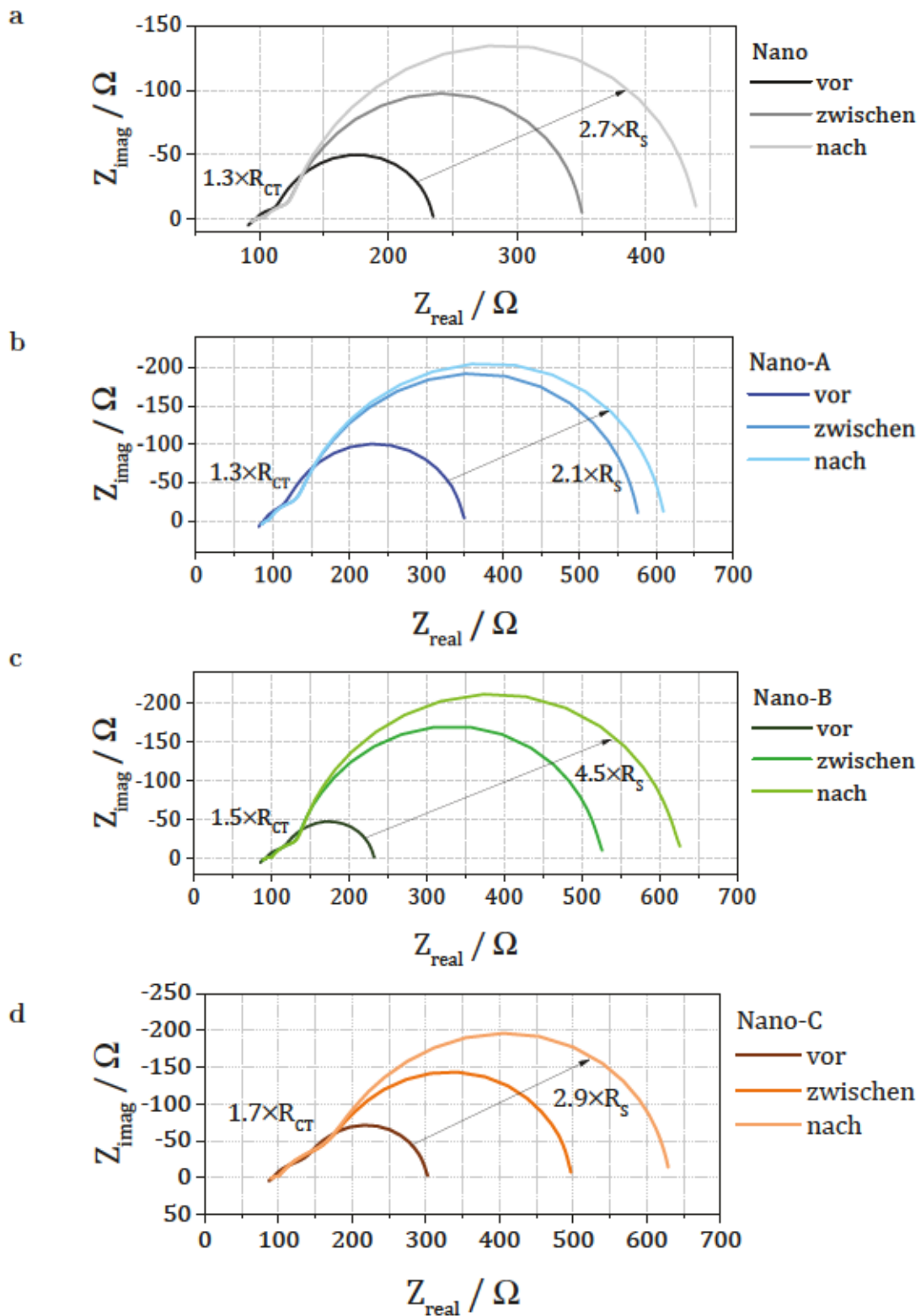


Abbildung 4.51: Dreipunkt-Impedanzmessungen vor der hydrothermalen Alterung, nach zwei und nach vier Tagen (690°C , 10^{-4} bar O_2). Der R_{CT} nimmt nur anfänglich zu, später bleibt er konstant. a Nano b Nano-A c Nano-B d Nano-C.

4.5.3 BEWERTUNG UND AUSSAGEKRAFT CHRONOAMPEROMETRISCHER MESSUNGEN IM HINBLICK AUF ALTERUNGSMECHANISMEN

Liegt im Temperaturbereich oberhalb von 650 °C und Sauerstoffpartialdruck oberhalb von 10^{-3} bar eine Erhöhung des über die Zeit integrierten Stromes bei einem Spannungssprung an der Elektrode vor, so kann dies verschiedene Ursachen haben. Einerseits kann eine geometrische Vergrößerung der Zweiphasengrenzfläche Platin – Zirkoniumdioxid vorliegen. Andererseits kann ein gesteigerter Elektrodenwiderstand dazu führen, dass die Kapazität aufgrund langsamerer Entladung zu einem höheren Grad geladen wird.

Der Gleichstrom, der während der Alterung durch die Elektrode gepumpt werden kann, verläuft meist biexponentiell abfallend, oft mit einem linearen Anteil. Diese beobachtete Alterung korreliert jedoch nicht eindeutig mit der Erhöhung des Widerstands in der Impedanzmessung. Die Zuordnung der Elektrodenprozesse zum reversiblen und irreversiblen Absinken des Pumpstroms ist daher schwierig. In jedem Falle hängt aber der Pumpstromverlauf eindeutig mit der Feinstruktur der Elektrode zusammen, solange die Proben gleichzeitig im Rohrofenprüfstand vermessen werden. Es wird daher auch ein deutlicher Einfluss nicht weiter identifizierbarer Messbedingungen im Prüfstand vermutet.

KAPITEL 5

METHODENBEWERTUNG

Die im vorigen Kapitel vorgestellten Methoden zur Charakterisierung der Modellelektroden werden im Folgenden zusammengefasst und hinsichtlich ihrer Eignung zur Feststellung von Alterungseffekten bewertet. Im nächsten Kapitel werden diese Methoden auf die Elektroden realer Lambdasonden angewendet.

Bildgebende Verfahren Die quantitative Gefügeanalyse vermittelt einen anschaulichen Eindruck von der Feinstruktur der Elektroden und eine Quantifizierung wichtiger Feinstrukturparameter. Diese reichen jedoch nicht für die eindeutige Beschreibung einer Elektrode aus. Da das Verfahren zerstörend und sehr aufwendig ist, und Veränderungen der Feinstruktur durch die Alterung auf dieser Auflösungsebene (50 nm) nicht erwartet werden, wird das Verfahren nicht zur Charakterisierung gealterter Elektroden eingesetzt. Die Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht es, qualitative Veränderungen an der Form und Belegung der Platinoberfläche festzustellen, sowie den monoklinen Anteil des YSZ abzubilden.

Impedanzspektroskopie Mit der Methode der Impedanzmessung lässt sich die Widerstandserhöhung der Elektrode detektieren und quantifizieren. Außerdem ist eine getrennte Analyse der Elektrodenprozesse möglich und es kann eine Aussage über die Reversibilität der Widerstandserhöhung getroffen werden. Es wurde bestätigt, dass der Elektrodenwiderstand durch eine Alterung in wasserdampfhaltiger Atmosphäre zunimmt, wie bereits von Vonau [6] gezeigt.

Elektroden, die mit einer kathodischen Spannung gealtert werden, passen sich an die Belastung an, sodass R_S in einer Impedanzmessung unter kathodischer Spannung U_{DC} niederohmiger und unter anodischer Spannung hochohmiger ist als im Neuzustand.

Die Impedanzspektroskopie ist zerstörungsfrei anwendbar und liefert äußerst präzise

Tabelle 5.1: Übersicht über die in Kap. 4 verwendeten Methoden und Bewertung der Aussagekraft über Feinstruktur und Alterungszustand.

Methode		zerstörungsfrei	Feinstruktur	Alterung	Kommentar	in Kap. 6
4.1	REM	✗	✓	✓	Belegung und Struktur der Pt-Oberfläche, m-YSZ sichtbar	✓
	QGA	✗	✓	✗	nicht ausreichend für Bewertung der Alterung, sehr aufwendig	✗
4.2	EIS	✓	✓	✓	Auflösung einzelner Elektrodenprozesse in Abhängigkeit von Alterungszeit und U_{DC} . Unterscheidung versch. Feinstrukturen durch Gewichtung $R_{CT}:R_S$.	✓
4.3	CV 450 °C	✓	✓	✗	Unterscheidung versch. Feinstrukturen durch Peakverhältnis $I_{max,1}:I_{max,2}$. Nach Alterung kaum sichtbare Peaks.	✗
	CV 650 °C	>	✓	(✓)	Unterscheidung versch. Feinstrukturen durch R_0 und I_{Grenz} , Alterungseffekt bei hydrothermalen Alterung gering.	✓
4.4	CV in $H_2SO_4(l)$	(✓)	(✓)	✓	Unterscheidung nur bei sehr unterschiedlichen A_{Pt} aus H-Peaks. Qualitative Veränderung der Pt-Oberflächenstruktur an H-Peak-Verhältnissen erkennbar. Si-Vergiftung führt zu verringertem O-Peak.	✓
4.5	CA (C_{dl})	✓	✗	(✓)	Alterung zeigt kapazitive Effekte, die aber auch auf die R-Erhöhung zurückgehen könnten.	✓
	CA (I_P)	✓	✓	(✓)	Gleiche Elektrodentypen verhalten sich analog, aber während der Alterung keine Korrelation mit Widerständen aus EIS. Langzeitstabilere Widerstände in feuchter Atmosphäre.	(✓)

Informationen über das elektrochemische Verhalten der Elektrode.

Festelektrolyt-Cyclovoltammetrie $T = 450^\circ\text{C}$ Bei einem kathodischen Scan nach anodischer Haltezeit zeigt sich an zwei Peaks die Eigenschaft des Elektroden-systems, Sauerstoff zu speichern. Nach der Alterung der Elektroden hat sich der Elektrodenwiderstand stark erhöht, und die Bildung von Sauerstoffpeaks ist unter den gewählten Bedingungen beinahe gar nicht mehr sichtbar. Ob die Größe und Art der Speicherkapazitäten sich (z.B. durch eine Änderung der Elektrodenfeinstruktur) verändert haben, lässt sich daher nach der Alterung nicht feststellen.

$T > 650^\circ\text{C}$ Der gleichgewichtsnahe Gesamtelektrodenwiderstand erhöht sich durch die hydrothermale Alterung gleichmäßig im gesamten Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbereich. Eine erhöhte Aktivierungsenergie im mittleren $p(\text{O}_2)$ -Bereich konnte bei der Mikro-Elektrode nachgewiesen werden.

Der Grenzstrom der Elektroden in sauerstoffarmer Atmosphäre wird der Colimitierung aus Adsorption/Oberflächendiffusion zugeschrieben. Nach der Alterung ist die Aktivierungsenergie für diesen Prozess nur wenig erhöht und die Feststellung eines hydrothermalen Alterungseffektes daher kaum möglich. Da eine realistische Alterung eventuell größeren Einfluss auf die Cyclovoltammogramme hat, wird die Methode im folgenden Kapitel auch an realistisch gealterten Lambdasonden eingesetzt.

Cyclovoltammetrie in wässrigem Elektrolyten Die Cyclovoltammetrie in wässrigem Elektrolyten kann eingesetzt werden, um qualitative (und bei Vergleich unterschiedlicher Feinstrukturen auch quantitative) Veränderungen einer Platinoberfläche auf einem Festelektrolyten festzustellen. Für eine absolute Bestimmung der Platinoberfläche von Cermet-Elektroden ist die Methode nicht geeignet.

Es können qualitative Veränderungen an reduzierten, hydrothermal gealterten sowie siliciumvergifteten Elektroden im Deckschichtdiagramm beobachtet werden. Insgesamt konnte erstmals gezeigt werden, dass eine Charakterisierung von Hochtemperaturolektroden in wässriger Lösung möglich ist. Die Aussage über die Aktivität der Oberfläche ist auch für Hochtemperaturmessungen relevant.

Chronoamperometrie Die Bestimmung einer Doppelschichtkapazität an der Pt|YSZ-Grenzfläche mittels Chronoamperometrie ist möglich. Eine Veränderung der gemessenen Ladungsmenge kann jedoch zwei Ursachen haben: Einerseits eine geometrische Veränderung der Zweiphasengrenzfläche, andererseits einen veränderten Elektrodenwiderstand. Die Methode hat sich als nicht zuverlässig für die Elektrodenbewertung gezeigt.

Der Gleichstrom, der während der hydrothermalen Beaufschlagung durch die Elektrode gepumpt wird, verläuft meist biexponentiell abfallend, oft mit einem linearen Anteil. Diese beobachtete Alterung korreliert jedoch nicht eindeutig mit der Erhöhung des Widerstands in der Impedanzmessung. Die Zuordnung der Elektrodenprozesse zum reversiblen und irreversiblen Absinken des Pumpstroms ist daher schwierig. In jedem Falle hängt aber der Pumpstromverlauf eindeutig mit der Elektrodenstruktur zusammen, sodass ein qualitativer Vergleich verschiedener Elektrodenstrukturen möglich ist. Im folgenden Kapitel wird an realistisch im Motorprüfstand gealterten Sprungsonden statt eines Pumpstroms die Nernstspannung aufgezeichnet.

KAPITEL 6

ERGEBNISSE II - LAMBDA-SONDEN

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Charakterisierung von realistisch gealterten Elektroden von Lambdasonden vorgestellt. Es werden hierbei Sprung- und Breitbandsonden vor und nach dem Betrieb im Motorprüfstand, sowie Sprungsonden aus dem langjährigen Straßenverkehrsbetrieb in Automobilen untersucht und die Ergebnisse diskutiert.

Zu Beginn (Abschnitt 6.1) werden die Ergebnisse der üblicherweise angewendeten Standard-Verfahren besprochen, die erste Informationen über den Zustand der Lambdasonden liefern. In Abschnitt 6.2 folgen die Ergebnisse der in Kap. 4 auf Modellelektroden angewendeten Verfahren.

6.1 STANDARD-VERFAHREN

6.1.1 STATISCHE LAMBDAKENNNLINIE

Die Lambdakennlinie wird mit synthetischen Gasmischungen aus CO , CO_2 , H_2 , H_2O , C_3H_8 , NO , O_2 und N_2 aufgenommen. Für eine verbesserte Genauigkeit wird die Messzeit nahe des erwarteten Lambdasprungs verlängert und mehr Messpunkte gesetzt. Die theoretische Kennlinie ist in Abb. 6.1 abgebildet. Da der Lambdasprung der Sonden in der Realität im leicht mageren Gas stattfindet (bedingt durch die schnellere Diffusionsgeschwindigkeit von Fettgaskomponenten wie H_2 im Vergleich zu O_2 in der porösen Schutzschicht über der Elektrode), sind die Messpunkte dort dichter gesetzt. Misst man die Spannung zwischen Luft und dem Gasmisch mit einer Elektrolysezelle (Zirox SGM5EL, blau in Abb. 6.1), die eine große, offene Elektrodenoberfläche besitzt, so findet der Lambdasprung wie erwartet nahe bei $\lambda = 1$ statt. Die Umsetzung von Fettgaskomponenten, vermutlich besonders C_3H_8 , ist jedoch nicht schnell genug, um

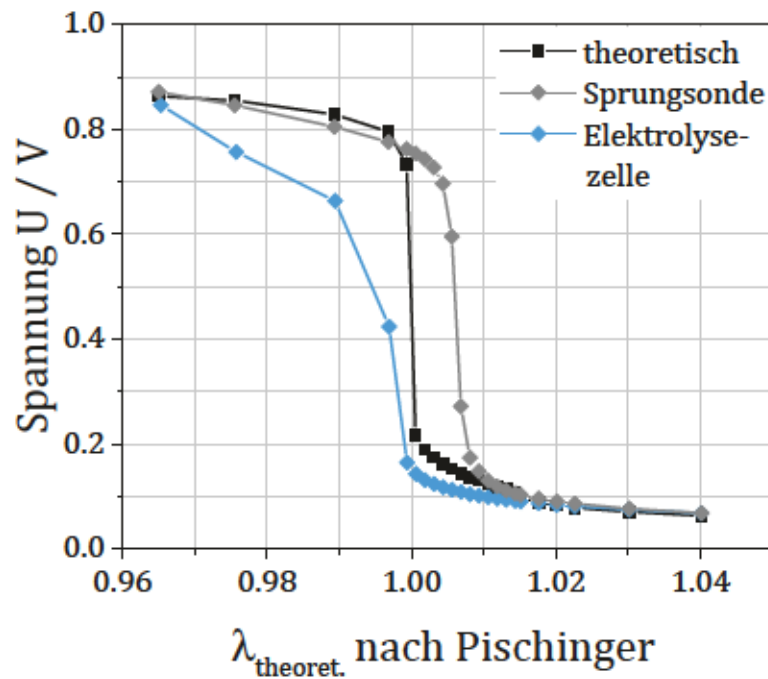


Abbildung 6.1: Theoretischer Verlauf der statischen Lambda-Kennlinie (schwarz) bei den am Prüfstand eingestellten Gasgemischen. Da der Sprung tatsächlich im leicht mageren Gas auftritt (s. Abb. 6.2), liegen dort mehr Messpunkte vor. Bei Messung der Spannung mit dem Sauerstoffanalysator (blau) findet der Sprung zwar nahe bei $\lambda = 1$ statt, die Fettgase werden jedoch nicht schnell genug umgesetzt. λ berechnet aus dem Gasgemisch nach Pischinger [14].

das vorbeiströmende Gas ins Gleichgewicht zu setzen. Daher wird die theoretische in Fettgas erwartete Spannung nicht erreicht.

Motorprüfstandsbetrieb (MPB) Die Lambdakennlinie der Sprungsonden (Abb. 6.2a) hat ihren Sprungpunkt ($U_N = 450 \text{ mV}$) im Neuzustand bei ca. $\lambda = 1.008$ und ist nach dem Prüfstandsbetrieb etwas in Richtung fetterer Gasgemische verschoben zu $\lambda = 1.006$. Bei den Breitbandsonden (Abb. 6.2b) ist entsprechend der Nullpunkt des Pumpstroms von $\lambda = 1.014$ auf $\lambda = 1.012$ verschoben. Eine Alterung der Elektroden oder Zusetzung der Schutzschichten oder Diffusionsbarrieren mit Verunreinigungen ist meist (wie oben beschrieben) mit einer Verschiebung der Kennlinie in den Magergasbereich verbunden. Dies scheint hier nicht der Fall zu sein. Eine Vergiftung der Elektroden und die damit einhergehende veränderte Gleichgewichtseinstellung zeigt sich an der Nernstspannung im fetten und mageren Gas. Die Fett- und Magerspannung der Sprungsonden und die Kennliniensteigung der Breitbandsonden sind allerdings unverändert und lassen keine Elektrodenvergiftung erkennen.

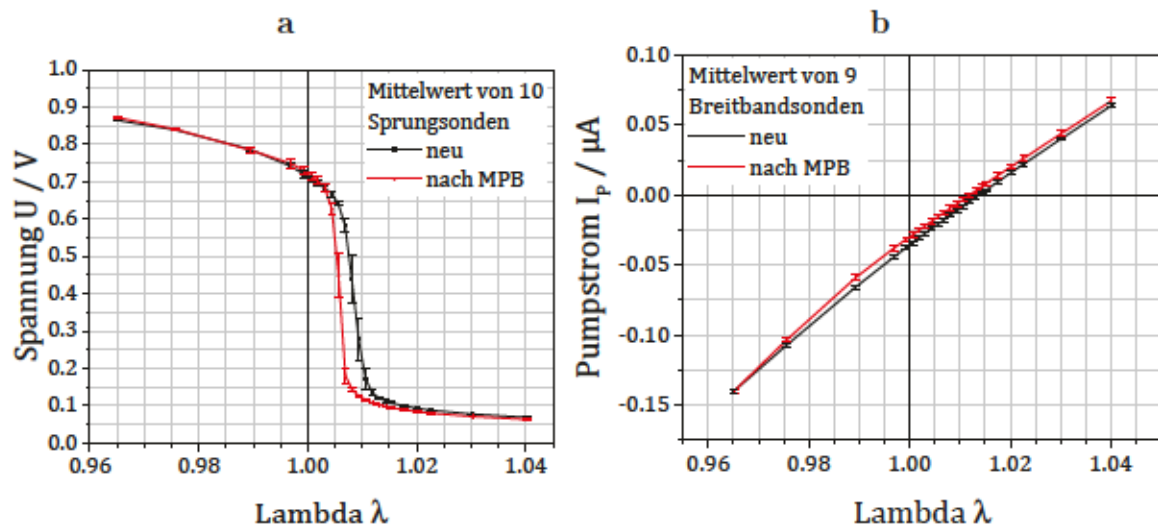


Abbildung 6.2: Verlauf der statischen a Lambda-Kennlinie der Sprungsonden b Pumpstrom-Kennlinie der Breitbandsonden vor und nach dem Motorprüfstandsbetrieb (MPB).

Straßenverkehrsbetrieb Sonde Nr. 4 misst im Fetten keine Spannung, was vermutlich durch eine Vergiftung der Referenzluft über einen undichten Referenzkanal zustande kommt, sodass sich auch die Referenzelektrode in Fettgas befindet. Die deutliche Magerverschiebung der Kennlinie weist auf eine Versottung der abgasseitigen Schutzschicht auf der Elektrode hin. Dadurch diffundieren die Abgase langsamer durch die Schutzschicht an die Elektrode heran. Die kleinen H_2 -Moleküle können jedoch im Gegensatz zu den größeren Molekülen, insbesondere O_2 trotz der Versottung nach wie vor rasch bis zur Elektrode gelangen, sodass auch noch bei $\lambda > 1$ eine Fettgasatmosphäre an der Elektrode vorliegt. Die Lambda-Kennlinie ist dadurch ins Magere verschoben. Sonde Nr. 1 zeigt eine Absenkung der Spannung im Fetten im Vergleich zu den Referenzsonden. Etwas weniger stark ist dieser Effekt auch bei den Sonden Nr. 2 und 3 ausgeprägt. Dies deutet auf eine Vergiftung der Elektroden hin, die zu einer veränderten Gleichgewichtseinstellung führt.

6.1.2 DYNAMISCHES REGELVERHALTEN

Zur Messung der Reaktionszeit von Lambdasonden werden zwei unterschiedliche dynamische Verfahren angewendet. Zunächst werden bei 350°C abwechselnd für je eine Sekunde ein fettes ($\lambda = 0.97$) und ein mageres Gasgemisch ($\lambda = 1.03$) durch die Prüfkammer geleitet. Beide Gasgemische bestehen aus einem Grundgas, dem dann im Falle des fetten Gemisches mehr CO , CO_2 und H_2 , im Falle des mageren Gemisches mehr Luft zugesetzt wird. Die Zusammensetzung der Gase ist in Tab. 6.1 angegeben. Dabei wird die Sondenspannung aufgezeichnet.

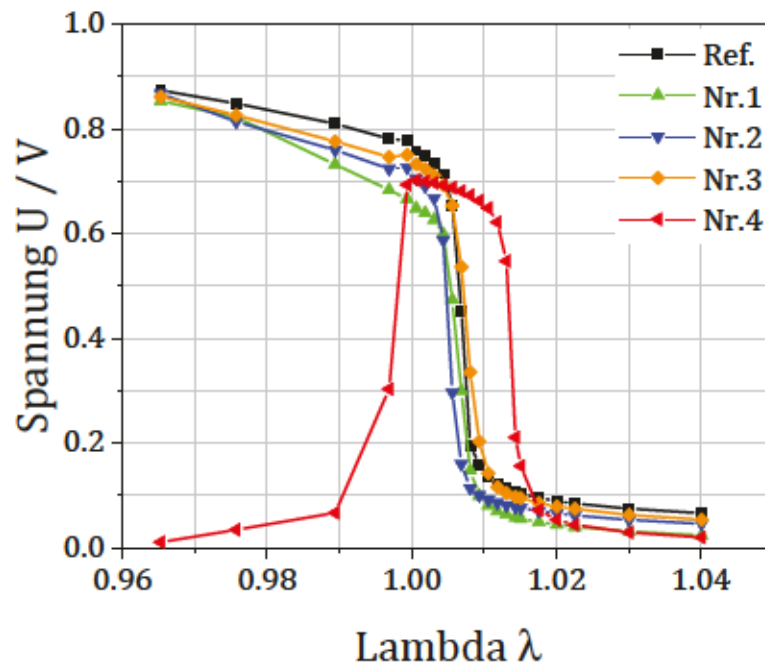


Abbildung 6.3: Lambda-Kennlinien von Sprungsonden aus dem Straßenverkehrsbe- trieb.

Tabelle 6.1: Zusammensetzung der Gasmischungen in % für die Messung des dynami- schen Regelverhaltens.

Gasgemisch	λ	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂
mager	1.03	0.10	0.08	0.08	2.89	1.98	94.87
fett	0.97	0.99	0.77	0.77	0.91	1.98	94.58

In einem zweiten Experiment regelt die Sonde die Einspritzung von fettem und magerem Gasgemisch selbst. Sobald die Spannung von 450 mV überschritten wird, die Sonde also Fettgas detektiert, wird Magergas eingeleitet; wird diese Spannung unterschritten, löst die Sonde die Einleitung von Fettgas aus. Die Regelfähigkeit der Sonde wird durch die Kennzahl λ_{dyn} des tatsächlich eingeregelter Gemischs charakterisiert.

Motorprüfstandsbetrieb Die Reaktionsgeschwindigkeit der Sonden auf Wechsel zwischen Fett- und Magergas t_{rl} bzw. t_{lr} (Abb. 6.4) wird an der Zeit abgelesen, die die Sonde für das Durchlaufen des Spannungsbereichs zwischen $U = 0.4$ mV und $U = 0.7$ mV benötigt. Die Fett-Mager-Zeit t_{rl} beträgt für die Sprungsonden 5 - 7 ms und bleibt nach dem Prüfstandsbetrieb unverändert, die Zeit für den Mager-Fett-Sprung verkürzt sich sogar geringfügig von vorher 7 - 11 ms auf dieselben Werte. Eine Veränderung der gemessenen Sondenspannungen ist in beiden Gasgemischen nicht vorhanden. Die Breitbandsonden haben verlängerte Reaktionszeiten von ca. 7 - 11 ms vor dem Prüfstandsbetrieb auf bis zu 20 - 25 ms danach, sowie eine um ca. 40 mV abgesenk-

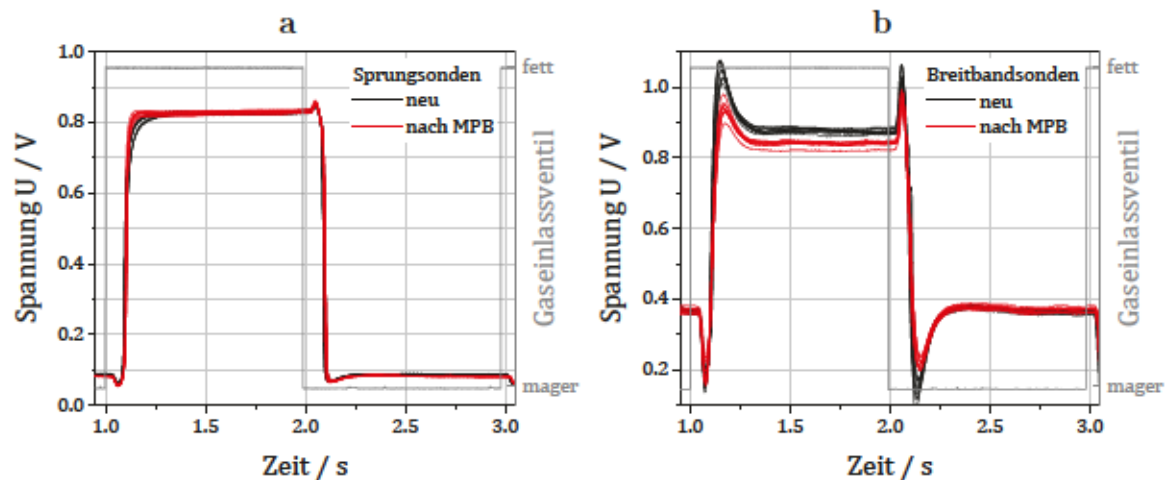


Abbildung 6.4: Messung der Reaktion von a Sprungsonden b Breitbandsonden vor und nach Motorprüfstandsbetrieb (MPB) auf vorgegebene Fett-Mager-Gaswechsel im 0.5 Hz-Takt.

te Fettspannung. Diese ist für eine leichte Elektrodenvergiftung charakteristisch. Die Überschwinger beim Wechsel des Gasgemischs kommen durch einen kurzfristigen Überdruck zustande. Beim Wechsel vom mageren zum fetten Gemisch wird also zunächst das noch vorhandene Magergas komprimiert, was zu einer niedrigeren Sondenspannung führt, dann folgt komprimiertes fettes Gasgemisch, dass den Überschwinger zu höherer Spannung hervorruft. Der Hohlraum der Breitbandsonden verzögert vermutlich den Druckausgleich, sodass der Effekt dort verstärkt wird.

Die Selbstregelung der Sonden mit dem Ziel, ein $\lambda = 1$ -Gemisch einzustellen, ist in Abb. 6.5 gezeigt. Der erste Gaswechsel findet bei $t = 1$ s statt. In dieser Abbildung ist die beschleunigte Regelung der Sprungsonden nach Prüfstandsbetrieb und im Gegensatz dazu die deutliche Verlangsamung der Gaserkennung bei den betriebenen Breitbandsonden deutlich zu sehen.

Die beiden dynamischen Messverfahren zeigen, dass sich die Breitbandsonden durch den Motorprüfstandsbetrieb etwas verlangsamt haben und ihre Fettspannung gesunken ist, während die Sprungsonden in dieser Hinsicht sogar geringfügig besser geworden sind. Ein wichtiger Grund dafür ist die amperometrische Messweise der Breitbandsonden, die eine ständige Strombelastung der Elektroden bedeutet und dadurch zusätzliche Alterungseffekte hervorrufen kann.

Straßenverkehrsbetrieb Die Reaktionszeit ist definiert als die Zeit, in der die gemessene Sondenspannung bei einem abrupten Gaswechsel den Bereich von 0.4 V bis 0.7 V durchläuft. Bei der Reaktionszeit-Messung (Abb. 6.6 und Tab. 6.2) werden die erforderlichen Reaktionszeiten der Sonden für einen Fett-Mager- (t_{RL}) sowie Mager-Fettwechsel (t_{LR}) lediglich von Sonde Nr. 4 überschritten. Trotzdem zeigt auch Sonde Nr. 3 eine

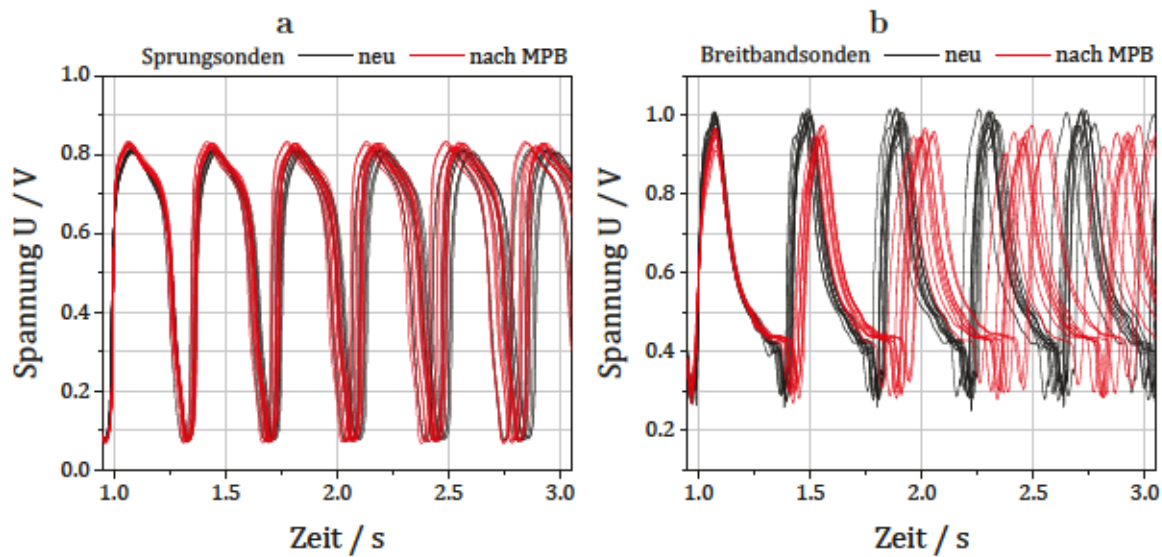


Abbildung 6.5: Selbstregelung von a Sprungsonden b Breitbandsonden vor und nach Motorprüfstandsbetrieb (MPB) mit dem Ziel ein $\lambda = 1$ -Gemisch einzustellen.

deutlich verlangsamte Reaktion auf den Fett-Mager-Wechsel. Sonde Nr. 4 ist in der dynamischen Messung - im Gegensatz zur statischen Messung der Lambda-Kennlinie - messfähig, d. h. die Referenzseite wird während der dynamischen Messung nicht mit Fettgas vergiftet. Sonde Nr. 1 zeigt eine um ca. 80 mV niedrigere Fettspannung U_R als die Referenz, was allerdings noch nicht kritisch für die Regelfähigkeit ist.

Bei der Selbstregelung der Fett- und Magerphasen (Abb. 6.7) regeln die Sonden alle innerhalb des Normbereichs, wobei die Sonden Nr. 3 und 4 bereits verlängerte Magerphasen besitzen und dadurch ein etwas magereres Gemisch einregeln. Eine weitere wichtige Größe ist die Regelfrequenz ν_{CL} , die bei $2.5 \text{ Hz} \pm 1.0 \text{ Hz}$ liegen soll. Sonde Nr. 4 erreicht diese erforderliche Regelfrequenz nicht mehr.

6.2 UNTERSUCHUNG VON REALSONDEN MIT BILDGEBENDEN UND ELEKTROCHEMISCHEN VERFAHREN

Die Methoden im vorigen Abschnitt sind Stand der Technik. Mit ihnen ist zwar eine Einteilung in funktionsfähige und nicht funktionsfähige Sonden möglich (anhand der in Tab. 6.2 vorgegebenen Sollwerte). Die Ursachen für ein bestimmtes Sondenverhalten können jedoch nicht aufgeklärt werden. Diese werden in den folgenden Unterkapiteln mit den in Kap. 4 vorgestellten Methoden untersucht.

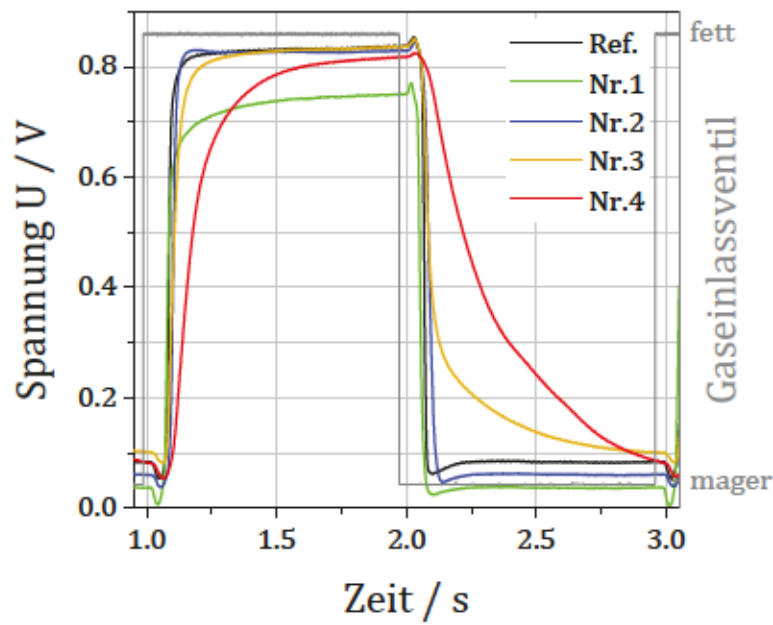


Abbildung 6.6: Messung der Reaktion von Sprungsonden aus dem Straßenverkehrsbetrieb auf vorgegebene Fett-Mager-Gaswechsel im 0.5 Hz-Takt.

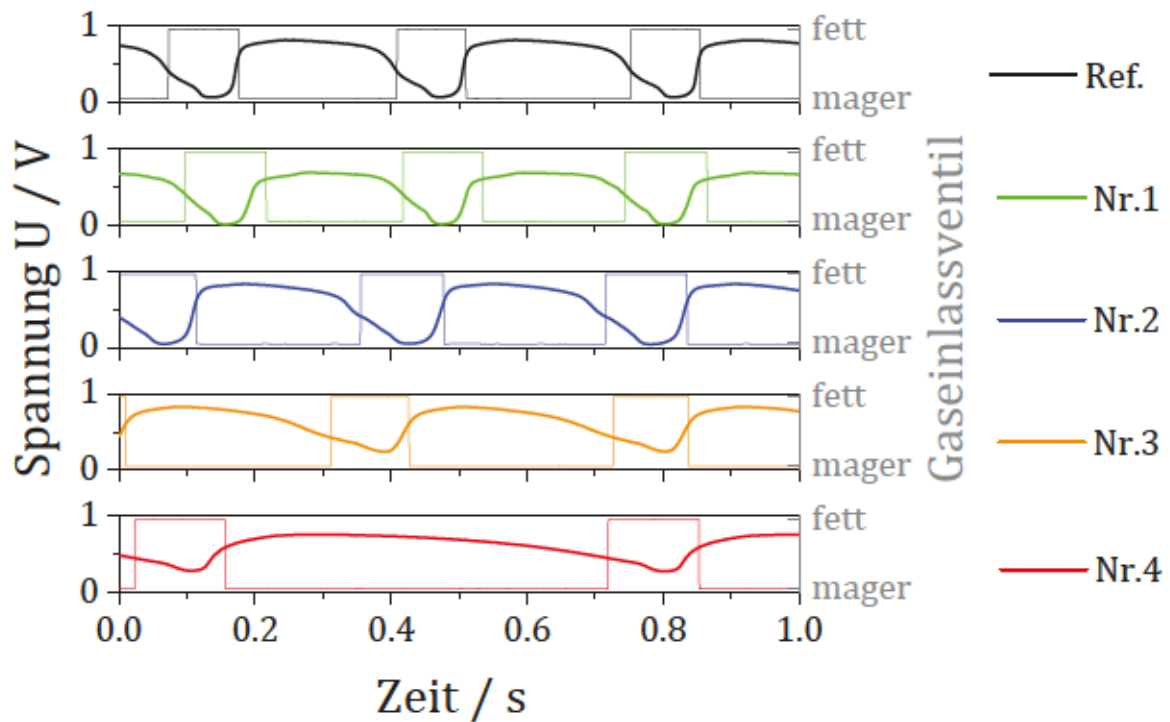


Abbildung 6.7: Selbstregelung von Sprungsonden aus dem Straßenverkehrsbetrieb mit dem Ziel ein $\lambda = 1$ -Gemisch einzustellen.

Tabelle 6.2: Statische und dynamische Kennwerte von Sprungsonden aus dem Straßenverkehrsbetrieb. Werte, die außerhalb des Normbereichs liegen, sind fett gedruckt.

	1	2	3	4	Ref.	Vorgabe
Stat. λ-Kennlinie						
λ_{stat} bei 450 mV	1.006	1.005	1.007	1.014	1.007	1.009 \pm 0.007
$U_R(\lambda = 0.97)$ / mV	839	843	846	21	863	800 \pm 60
$U_L(\lambda = 1.03)$ / mV	32	54	63	30	75	(50 \pm 40 bei $\lambda=1.1$)
Reaktionszeit						
t_{RL} / ms	8.5	15.5	50.5	229.0	6.0	≤ 125.0
t_{LR} / ms	19.0	9.5	25.0	76.5	6.5	≤ 60.0
$U_R(\lambda = 0.97)$ / mV	751	829	838	817	838	800 \pm 60
$U_L(\lambda = 1.03)$ / mV	37	61	100	86	84	(50 \pm 40 bei $\lambda=1.1$)
Selbstregelung						
λ_{dyn}	1.010	1.011	1.013	1.017	1.012	1.012 \pm 0.006
ν_{CL} / Hz	3.10	2.77	2.40	1.44	2.95	2.5 \pm 1.0
Leckage						
bei 4 bar / ml min ⁻¹	0.068	0.041	0.042	0.289	0.0958	≤ 0.1

6.2.1 REM

Motorprüfstandsbetrieb Die im Motorprüfstand betriebenen Sprungsonden zeigen weder an der dem Abgas zugewandten Außenelektrode, noch an der Referenzlufttelektrode sichtbare Veränderungen im REM-Bild (Abb. 6.8). Bei den Breitbandsonden ist hingegen an beiden Elektroden der Kontakt zwischen Platin und YSZ deutlich verschlechtert (Abb. 6.9). Ein Gerüst aus YSZ, aus dem sich die Platinphase zurückgezogen hat, ist an den Kontaktflächen sichtbar. An der Außenelektrode ist dieser Bereich ca. 100 nm breit, an der Innenelektrode ist er nicht durchgängig vorhanden und nur ca. 50 nm breit. Infolgedessen ist vermutlich weniger Dreiphasengrenze für die Elektrodenreaktion verfügbar. Die Aufsicht auf die Innenelektrode in Abb. 6.9d zeigt, dass im Vergleich zu einer neuen Elektrode die Platinoberfläche frei von inselförmigen Belegungen aus YSZ ist und die Platinoberfläche außerdem sehr glatt erscheint. Es ist möglich, dass durch die unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücke entlang der Elektrode (höherer $p(\text{O}_2)$ nahe am Gaszutrittsloch) an einigen Stellen Platin als PtO_x abdampft und sich an anderer Stelle wieder niederschlägt, sodass dort die Oberfläche geglättet wird.

Straßenverkehrsbetrieb Die Sprungsonden aus Straßenverkehrsbetrieb zeigen im Gegensatz zu denen aus dem Motorprüfstandsbetrieb deutliche Veränderungen im REM-Bild. An der Außenelektrode von Sonde Nr. 1 haben sich an der Grenzfläche zwischen Platin und YSZ kleine Poren gebildet (Abb. 6.10a). An der Referenzluftelektrode hat ähnlich wie bei den Breitbandsonden im Motorprüfstandsbetrieb an manchen

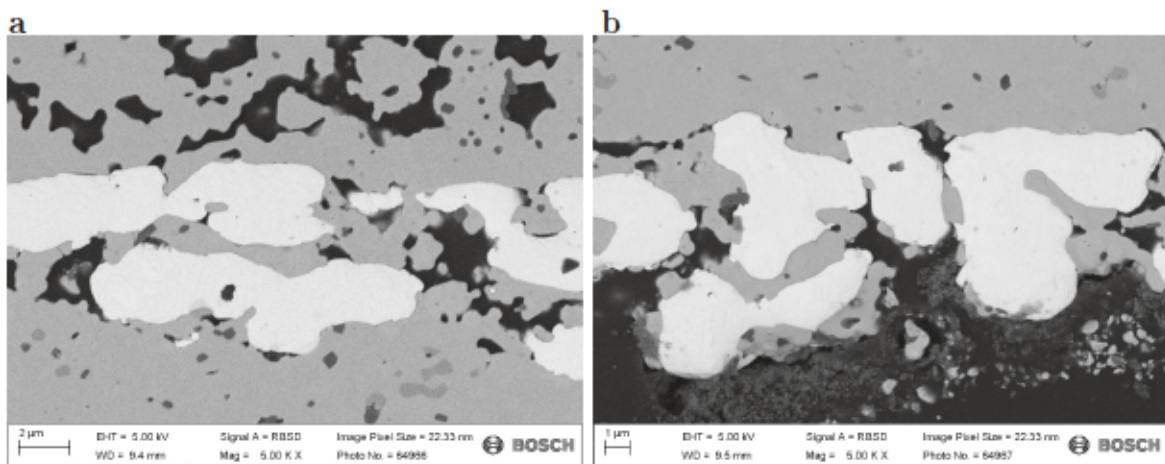


Abbildung 6.8: REM-Aufnahmen der a Außenelektrode und b Referenzelektrode einer Sprungsonde nach Motorprüfstandsbetrieb. Es sind keine Auffälligkeiten zu sehen.

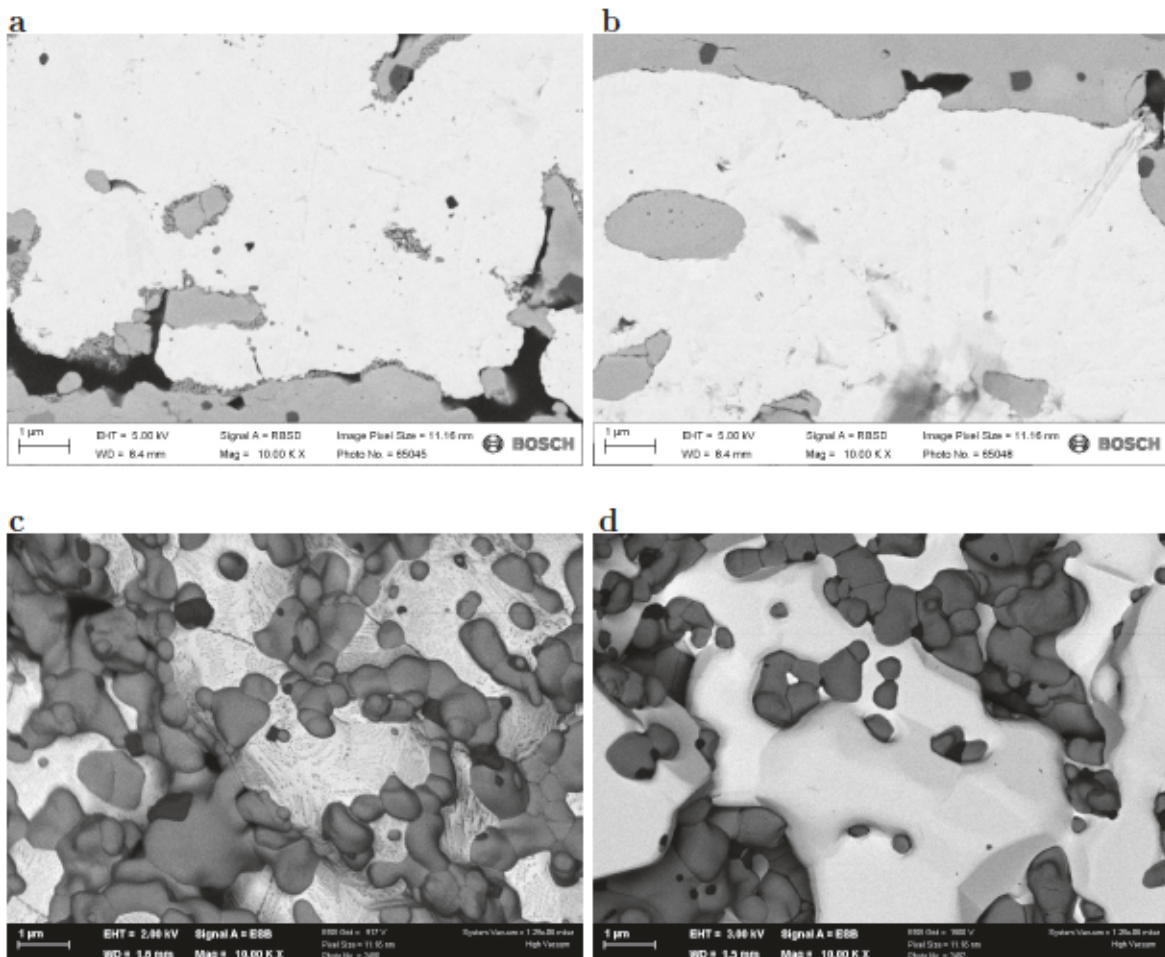


Abbildung 6.9: REM-Aufnahmen der a Außenelektrode und b Innenelektrode einer Breitbandsonde nach Motorprüfstandsbetrieb. An der Platin/YSZ-Grenzfläche hat sich der Kontakt der Phasen verschlechtert. Aufsicht auf die Innenelektrode c einer neuen und d einer im Motorprüfstand betriebenen Breitbandsonde. Die Belegung der Platinoberfläche hat sich zurückgebildet.

Stellen eine Ablösung des Platins vom Zirkoniumdioxid stattgefunden. Dies ist jedoch nur lokal der Fall, der Großteil der Grenzflächen ist noch intakt. Auf der Schutzschicht über der Außenelektrode befindet sich eine ca. 1 μm dicke Schicht aus Ablagerungen. Sie besteht hauptsächlich aus Mg, P und O - vermutlich Magnesiumphosphat, sowie Silicium und Calcium. Auch Nickel, Eisen und Natrium wurden mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) detektiert. Phosphor, Silicium und Calcium sind Bestandteile von Motoröl, Magnesium stammt häufig aus dem Motorabrieb. Eisen und Nickel sind Bestandteile des Schutzrohrmaterials.

An der Außenelektrode von Sonde Nr. 4 sind nur wenige Poren und ein guter Kontakt der Phasen erkennbar (Abb. 6.11a). Einige normalerweise silikatreiche Partikel im YSZ-Elektrolyten unter der Elektrode sind hier porös. Siliciumoxid bildet besonders in Kombination mit Ionen wie Natrium, die aus Motorölen oder Kraftstoff eingetragen werden können, Glasphasen, die eine niedrige Erweichungstemperatur haben. Sie können bei entsprechender Temperatur entlang von Korngrenzen wandern und auf die Elektrode gelangen. Abb. 6.11c zeigt die über der Außenelektrode liegende Schutzschicht, die mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht wurde. In den Poren findet sich 1 m% Silicium (Kohlenstoff ist vermutlich zum Großteil auf das eingedrungene Einbettmittel zurückzuführen). Oben auf der Schutzschicht hat sich eine ca. 5 μm dicke Schicht aus Ablagerungen gebildet. Sie beinhaltet vor allem Mg, P und O, vermutlich in Form von Magnesiumphosphat. Auch hier ist Silicium enthalten, das daher vermutlich nicht nur aus der YSZ-Keramik, sondern auch aus dem Motoröl stammt. An der Referenzelektrode (Abb. 6.11b) ist der Rückgang der Platinphase an allen Grenzflächen auf einer Breite von 100 nm bis 200 nm sichtbar.

6.2.2 IMPEDANZSPEKTROSKOPIE

IMPEDANZMESSUNGEN AN KONFEKTIONIERTEN SONDEN

Unter konfektionierten Sonden ist in diesem Zusammenhang das jeweilige Sensorelement in seinem zugehörigen serienmäßigen Schutzrohr zu verstehen.

Motorprüfstandsbetrieb Die Nyquistplots der Impedanzen einer Sprungsonde sind in Abb. 6.12a zu sehen und zeigen, dass die Elektrodenwiderstände nach dem Motorprüfstandsbetrieb erhöht sind. Die Aktivierungsenergie ändert sich jedoch kaum (Abb. 6.12b und c). Für den Durchtrittswiderstand R_{CT} steigt sie von 0.4 eV auf 0.5 eV, die Aktivierungsenergie des Oberflächenwiderstands R_s bleibt konstant 0.7 eV. Der Oberflächenwiderstand macht den größten Anteil des gesamten Elektrodenwiderstands aus. Daher sind sowohl der Widerstand als auch die Aktivierungsenergie der Gesamt-

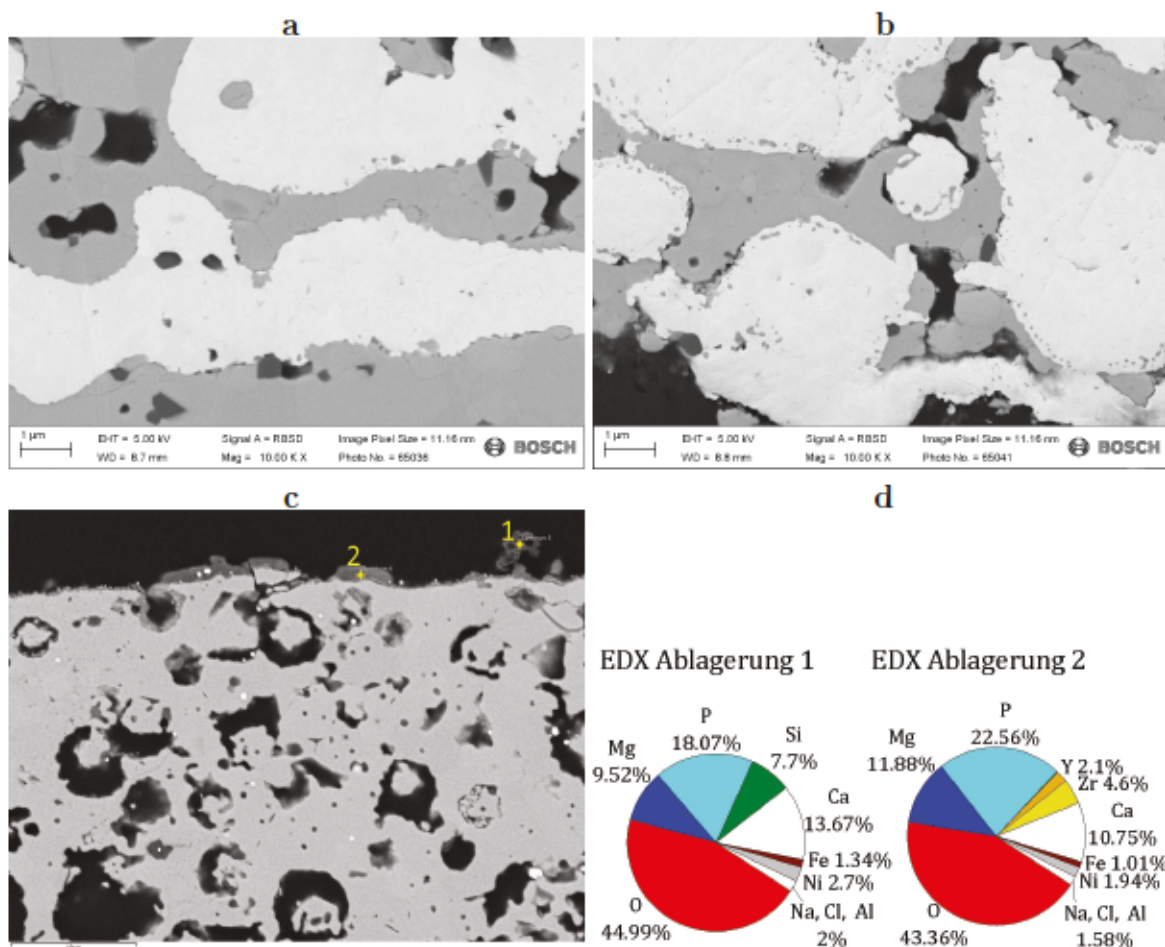


Abbildung 6.10: REM-Aufnahmen der a Außenelektrode und b Referenzelektrode der Sprungsonde Nr. 1 nach Straßenverkehrsbetrieb. c Auf der Schutzschicht hat sich eine bis zu 1 µm dicke Ablagerung gebildet. d Zusammensetzung der Ablagerungen mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX).

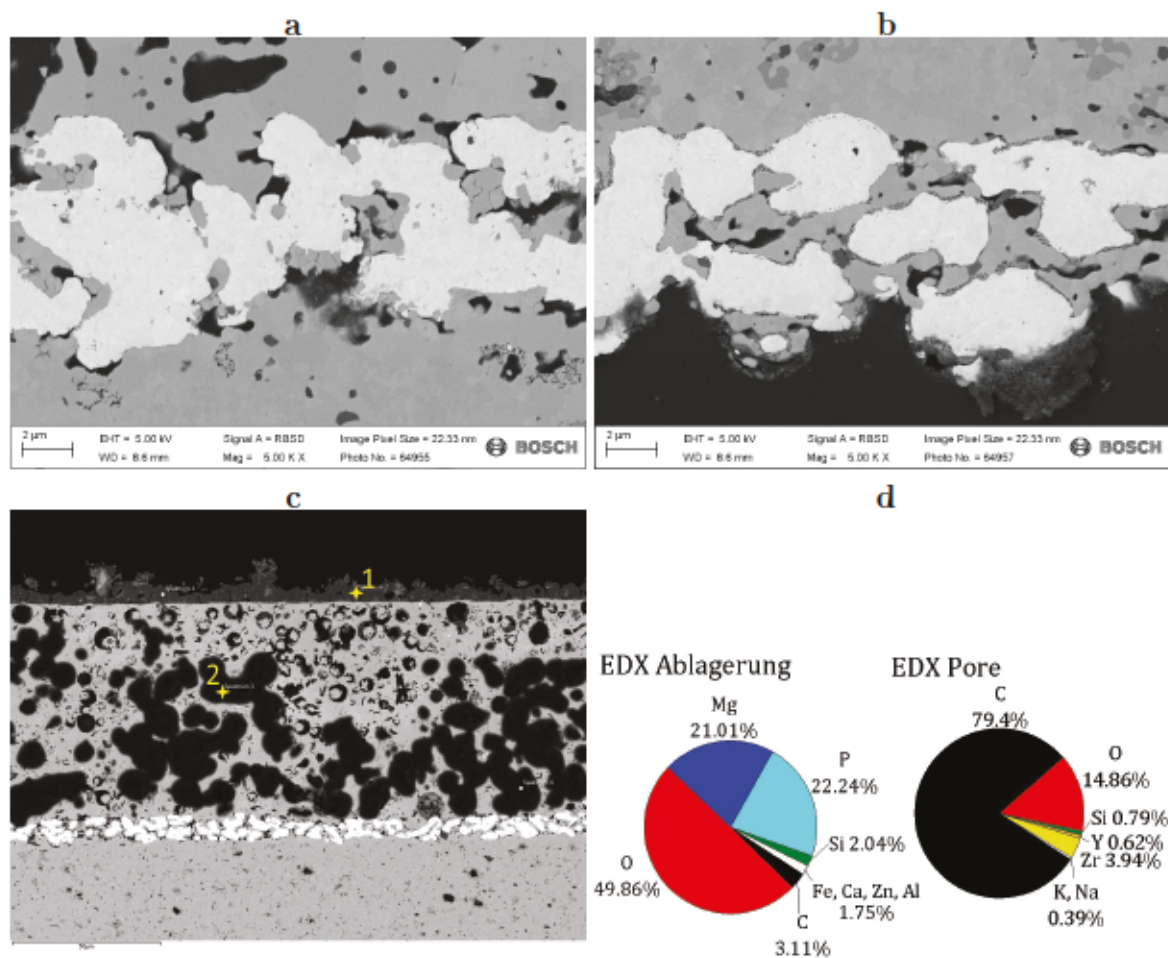


Abbildung 6.11: REM-Aufnahmen der **a** Außenelektrode und **b** Referenzelektrode der Sprungsonde Nr. 4 nach Straßenverkehrsbetrieb. **c** Auf der Schutzschicht hat sich eine ca. 5 µm dicke Ablagerung gebildet. **d** Zusammensetzung der Ablagerungen mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX).

elektrode in allen folgenden Messungen an Lambdasonden ungefähr gleich den Werten von Oberflächenwiderstand und -aktivierungsenergie.

Die Aktivierungsenergien in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks sind in Abb. 6.13 dargestellt. Wie bereits bei den Modellelektroden steigt die Aktivierungsenergie des Oberflächenwiderstands mit dem Sauerstoffpartialdruck an. Dies liegt an der Behinderung der Sauerstoffadsorbate mit dichter werdender Oberflächenbedeckung. Der Durchtrittswiderstand ist durchweg kleiner als der Oberflächenwiderstand. Im mittleren Partialdruckbereich ist seine Aktivierungsenergie konstant 0.4 eV bis 0.5 eV. Dies ist auch bei den Modellelektroden in Kap. 4 der Fall, allerdings sind dort die gemessenen Aktivierungsenergien mit Werten von ca. 1 eV höher. Da der Oberflächenwiderstand R_S sowohl die Adsorption als auch die Oberflächendiffusion beinhaltet, ist offenbar der Einfluss der niedriger aktivierten Adsorption bei den Sprungsonden größer, was zu einer niedrigeren Gesamtaktivierungsenergie führt. Die Gasphasendiffusion ist als ansteigender, niederfrequenter Ast bei höheren Temperaturen im Nyquistplot sichtbar (Abb. 6.12a).

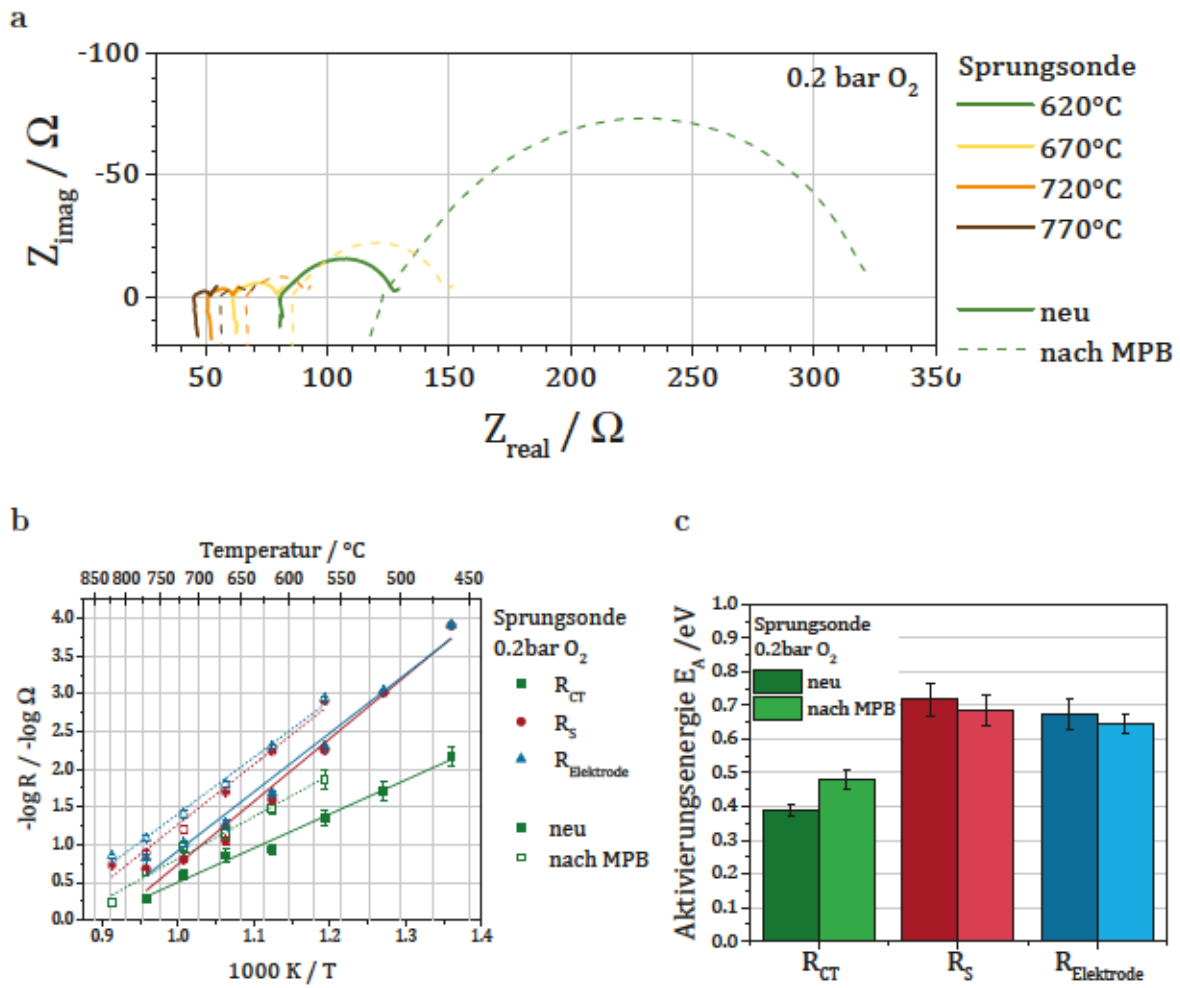


Abbildung 6.12: Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Widerstände einer Sprungsonde vor und nach Motorprüfstandsbetrieb (MPB) a Nyquistplots der Impedanz b Arrhenius-Auftragung der Elektrodenwiderstände c Aktivierungsenergien.

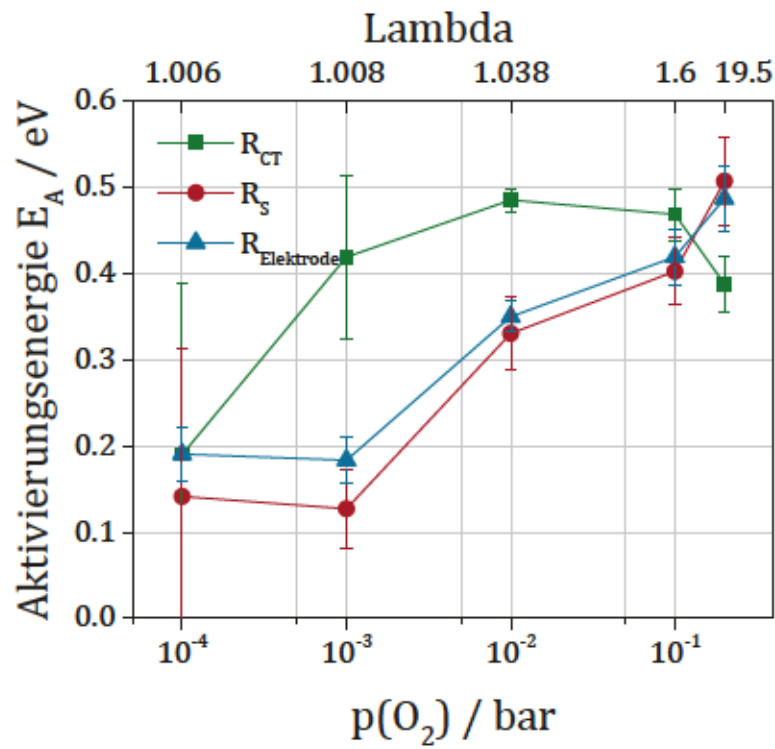


Abbildung 6.13: Aktivierungsenergien für Elektrodenwiderstände einer Sprungsonde nach Motorprüfstandsbetrieb (MPB) für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke.

Straßenverkehrsbetrieb Die Sprungsonden aus Straßenverkehrsbetrieb zeigen in den Impedanzmessungen genau wie bei den Standardprüfverfahren im vorigen Kapitel 6.1 sehr unterschiedliche Messergebnisse.

Die absoluten Elektrodenwiderstände (Abb. 6.16) im betrachteten Messbereich von 550 °C bis 850 °C sind unterschiedlich stark erhöht. Da sich die Sprungsonden im Motorprüfstandsbetrieb kaum verändert haben (s. die Ergebnisse in Kap. 6.1), werden sie hier als Vergleich zu den in Autos betriebenen Sprungsonden betrachtet. Die Elektrodenwiderstände einer Sprungsonde nach Motorprüfstandsbetrieb in diesem Temperaturbereich betragen 4 Ω bis 400 Ω . Zum Vergleich liegen die Elektrodenwiderstände von Sonde Nr. 3 zwischen 50 Ω bis $1 \cdot 10^6 \Omega$, die von Sonde Nr. 4 zwischen 30 Ω bis 4500 Ω . Sonde Nr. 1 und Sonde Nr. 2 haben kleinere Elektrodenwiderstände von maximal 1000 Ω . Der Durchtrittswiderstand der Sonde aus Motorprüfstandsbetrieb betrug maximal 5 Ω , die der Sonden aus Straßenverkehrsbetrieb bis zu einigen hundert Ω . Sonde Nr. 3 und Sonde Nr. 4 haben die höchsten Durchtrittswiderstände. Diese Sonden waren in den Standardprüfverfahren die mit der längsten Reaktionszeit für die Erkennung eines mageren Gasgemischs. Sonde Nr. 4 hat einen stark erhöhten Durchtrittswiderstand. Dies wirkt sich nicht nur auf die Reaktionszeit auf Magergas, sondern genauso auf diejenige auf Fettgas aus, da in beiden Fällen Sauerstoffspezies die Dreiphasengrenze passieren müssen, bis das Gleichgewicht hergestellt ist.

Sonde Nr. 3 hat einen sehr stark erhöhten Oberflächenwiderstand, der sich jedoch kaum auf die Reaktionszeit auf Fettgas auswirkt. Da in Fettgas kein Sauerstoff auf der Elektrodenoberfläche vorhanden ist, ist offenbar nur die Gleichgewichtseinstellung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre vom erhöhten Oberflächenwiderstand betroffen.

Die Aktivierungsenergien der Sonden aus Straßenverkehrsbetrieb in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks ist in Abb. 6.14 zu sehen.

Für die weniger gealterten Sonden Nr. 1 und Nr. 2 ist die Aktivierungsenergie des Durchtrittswiderstands ca. 0.4 eV, genau wie dies auch bei der Sprungsonde nach Prüfstandsbetrieb (Abb. 6.13) der Fall ist. Für den Oberflächenwiderstand sinkt die Aktivierungsenergie mit steigendem Sauerstoffpartialdruck von 0.4 eV auf 0.2 eV. Dies ist genau das umgekehrte Verhalten wie bei den am Prüfstand betriebenen Sonden, wo die Aktivierungsenergie von 0.2 eV auf 0.5 eV ansteigt. Um dies mit den Standardmessungen aus dem vorigen Abschnitt zu vergleichen, müssen die Oberflächenwiderstände bei geringem $p(\text{O}_2)$ betrachtet werden, da diese am ehesten einem leicht mageren Gasgemisch entsprechen. Die Oberflächen-Aktivierungsenergie der am Prüfstand betriebenen Sonden ist hier kleiner als die der Sonden aus Straßenverkehrsbetrieb. Dies passt zu der Feststellung, dass sich die Reaktionszeit auf einen Gaswechsel (Abb. 6.4 und 6.5) bei den Prüfstandssonden sogar verbessert hat.

Die stärker gealterte Sonde Nr. 3 hat eine auf 0.5 eV etwas erhöhte Aktivierungsenergie

des Durchtrittswiderstands und eine deutlich auf 0.7 eV erhöhte Aktivierungsenergie für den Oberflächenwiderstand, was wie oben diskutiert zu einer verlangsamten Erkennung von Magergas führt.

Bei Sonde Nr. 4 ist der Durchtrittswiderstand im leicht mageren Gas ebenfalls erhöht auf fast 0.6 eV. Dies führt zu einer Verlangsamung der Reaktionszeit auf beide Arten von Gasgemischen. Diese Sonde ist die einzige, die im untersuchten Temperaturbereich einen Knick im Arrheniusplot des Oberflächenwiderstands aufweist (Abb. 6.15). Daher sind je nach Temperatur zwei unterschiedliche Prozesse vorherrschend und daher unterschiedliche Aktivierungsenergien zu beachten. Da die Reaktionszeit-Messungen aus Kap. 6.1 bei $T = 350^\circ\text{C}$ stattfinden, ist unter diesen Bedingungen die höhere Aktivierungsenergie von 0.6 eV bis 0.9 eV relevant. An Sonde Nr. 3 herrscht vermutlich im gesamten untersuchten Messbereich der höher aktivierte Prozess vor, an den Sonden Nr. 1 und 2 der niedriger aktivierte.

Zusammenfassung EIS Lambdasonden Die Elektrodenwiderstände und Aktivierungsenergien aus der Impedanzspektroskopie von konfektionierten Sonden liefern eine schlüssige Begründung für das Verhalten der Sonden in Bezug auf deren Reaktionszeiten in den Standardmessverfahren. Die Verbesserung der Reaktionszeit von Sprungsonden im Prüfstand und die Verschlechterung von denen aus Straßenverkehrsbetrieb passen mit den Aktivierungsenergien im leicht mageren Gas ($p(\text{O}_2) = 10^{-4}$ bar) gut zusammen. Aufgrund der Möglichkeit der Impedanzspektroskopie, einzelne Elektrodenprozesse zu trennen, kann bei den am Prüfstand betriebenen Sonden die Erhöhung des Oberflächenwiderstands als dominierender Einfluss ausgemacht werden. Bei den Sonden aus Straßenverkehrsbetrieb sind die Widerstände im Vergleich deutlich höher, wobei auch der Durchtrittswiderstand erhöht ist. Die Ursachen der (in den Standardverfahren beobachteten) verlangsamten Reaktion auf fette und magere Gemische ist eine erhöhte Aktivierungsenergie für den Ladungsdurchtritt, während bei der Sonde mit verlangsamter Reaktion auf magere Gemische die Aktivierungsenergie der Oberflächenprozesse erhöht ist.

IMPEDANZMESSUNGEN AN SENSORELEMENTEN

Motorprüfstandsbetrieb Von den im Motorprüfstand und im realen Einsatz betriebenen Sonden wurden die Schutzrohre entfernt und die Sensorelemente im homogen beheizten Rohrfen mit symmetrischer Gasatmosphäre an der Arbeits- und der Gegenelektrode untersucht. Hierbei wurden im Temperaturbereich $T = 500^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$ auch Impedanzspektren unter zusätzlicher Gleichspannung U_{DC} aufgenommen. Die Aktivierungsenergien der Elektrodenwiderstände sind in Abb. 6.17 abgebildet.

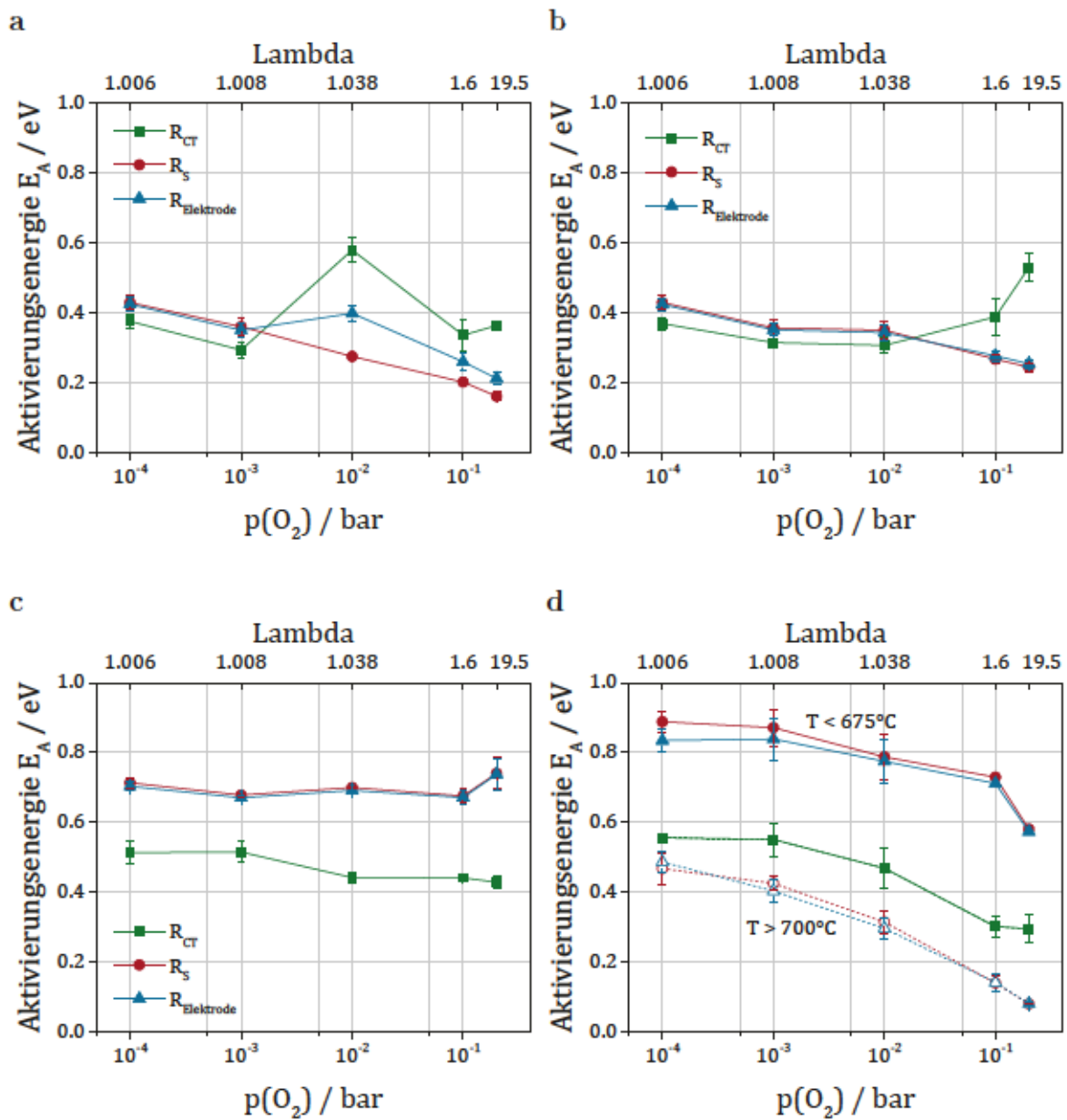


Abbildung 6.14: Aktivierungsenergien für die Widerstände der Sprungsonden aus Straßenverkehrsbetrieb in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck a Sonde Nr.1 b Sonde Nr.2 c Sonde Nr. 3 d Sonde Nr. 4.

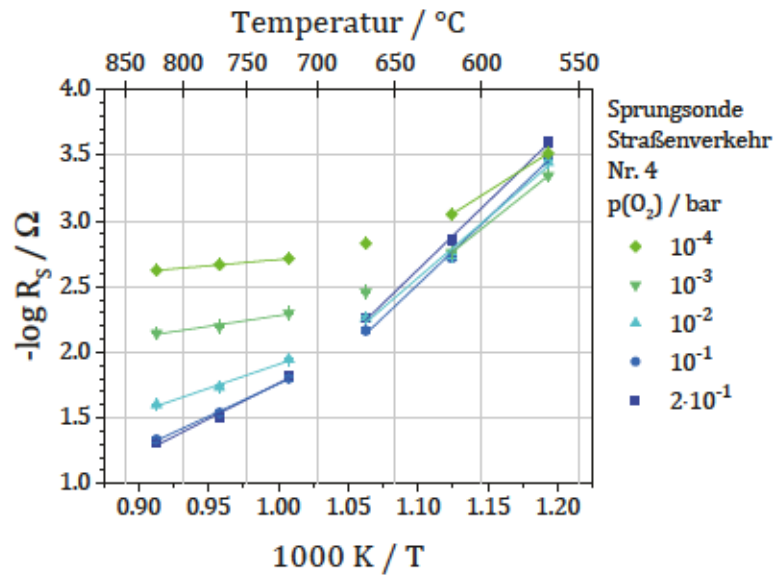


Abbildung 6.15: Die Sonde Nr. 4 aus Straßenverkehrsbetrieb zeigt einen Knick bei ca. 700 °C in der Arrheniusauftragung des Oberflächenwiderstands R_s .

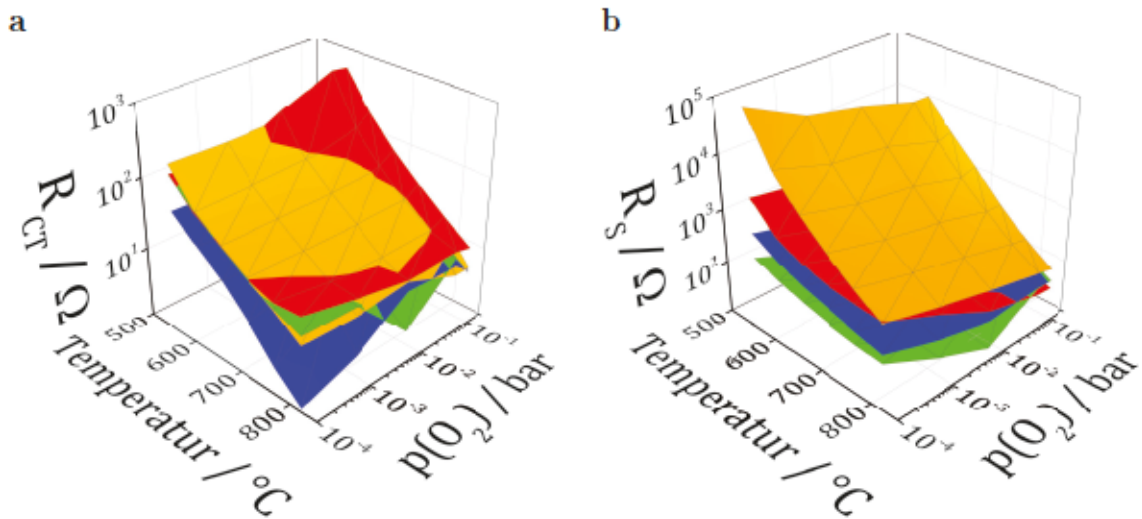


Abbildung 6.16: Elektrodenwiderstände der Sonden aus Straßenverkehrsbetrieb a Durchtrittswiderstand R_{CT} b Oberflächenwiderstand R_s

Die Aktivierungsenergie für den Durchtrittswiderstand der Sprungsonden liegt wie bereits bei den konfektionierten Sonden zwischen 0.2 eV und 0.5 eV und ist unabhängig von U_{DC} , d. h. davon, welche der Elektroden Sauerstoff ein- oder ausbaut. Der Betrieb im Motorprüfstand verändert den Durchtrittswiderstand nicht signifikant. Die Aktivierungsenergie des Oberflächenwiderstands bei hohem Sauerstoffpartialdruck von 0.2 bar O_2 beträgt 0.5 eV bis 0.7 eV. Bei geringem Sauerstoffpartialdruck (10^{-5} bar O_2) ist im Neuzustand eine deutliche Abhängigkeit von U_{DC} sowohl der absoluten Widerstände (ohne Abb.) als auch der Aktivierungsenergien für die Oberflächenprozesse (Abb. 6.17a) feststellbar. Im Neuzustand ist die Pumprichtung des Sauerstoffs von der innen liegenden Referenzelektrode zur Abgaselektrode ($U_{DC} = +100$ mV) mit niedrigeren Widerständen und niedrigerer Aktivierungsenergie von nur 0.1 eV möglich. Die entgegengesetzte Pumprichtung ergibt höhere Widerstände im Niedertemperaturbereich. Da im Niedertemperaturbereich meist der Sauerstoffausbau limitierend ist [6], betrifft dies im vorliegenden Fall einen erschwerten Ausbau des Sauerstoffs an der innenliegenden Referenzelektrode. Die Aktivierungsenergie für diese Pumprichtung beträgt 0.7 eV. Im Zustand nach Motorprüfstandsbetrieb verhalten sich die Elektroden in beiden Richtungen ähnlich, vermutlich hat sich also die Fähigkeit zum Sauerstoffausbau an der Referenzelektrode oder zum Sauerstoffeinbau an der Abgaselektrode etwas verbessert.

Bei der Breitbandsonde (Abb. 6.17c und d) wurde die innere Pumpelektrode als Arbeitselektrode verwendet und als Referenz die separate, neben der Innenelektrode in der Keramik liegende Referenzelektrode. Somit sind im Gegensatz zur Sprungsonde Dreipunkt-Impedanzmessungen und damit direkte Aussagen über die Innenelektrode möglich.

Die Aktivierungsenergie für den Durchtrittswiderstand ist im Neuzustand 0.4 eV bis 0.5 eV. Für die gealterte Sonde unter $p(O_2) = 0.2$ bar ist sie bei Sauerstoffeinbau auf ca. 0.6 eV erhöht. Alle absoluten Werte des Durchtrittswiderstands bei $p(O_2) = 0.2$ bar haben sich nach dem Motorprüfstandsbetrieb ca. verzehnfacht, bei geringem Sauerstoffpartialdruck zeigt sich aber keine Änderung.

Der Oberflächenwiderstand der Innenelektrode ist nach dem Prüfstandsbetrieb bei Sauerstoffeinbau um ca. eine Größenordnung erhöht, bei Sauerstoffausbau erniedrigt, unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck der Atmosphäre. Besonders bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck ($p(O_2) = 10^{-5}$ bar) ist auch die Aktivierungsenergie der Oberflächenprozesse an der Innenelektrode erhöht. Somit kommt bei geringem Sauerstoffpartialdruck besonders die erschwerte Oberflächendiffusion, bei hohem Sauerstoffpartialdruck der erhöhte Durchtrittswiderstand zum Vorschein. Die erhöhten Oberflächenwiderstände und Aktivierungsenergien im leicht mageren Gas (Abb. 6.17c) passen zu der Beobachtung einer verlangsamten Reaktion auf Gaswechsel in den Standardmessungen

(Abb. 6.5b).

Straßenverkehrsbetrieb Abb. 6.18 zeigt die Widerstände der Sprungsonden aus Straßenverkehrsbetrieb im Vergleich mit den Sonden aus dem Motorprüfstandsbetrieb. Die Unterschiede zwischen den Sonden sind bei $p(\text{O}_2) = 0.2$ bar nicht signifikant. Daher wird nur die Messung bei $p(\text{O}_2) = 10^{-5}$ bar betrachtet (Abb. 6.18a). Die Aktivierungsenergien für die Sonden Nr. 1 und Nr. 2 sind vergleichbar mit denen für die Sonde aus dem Motorprüfstandsbetrieb. Sonde Nr. 3 fällt besonders durch die hohe Aktivierungsenergie für die Oberflächenprozesse und die geringe für den Durchtritt auf. Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen aus Kap. 6.2.2. Da in dieser Messung der obere Temperaturbereich vermessen wurde, ist die Aktivierungsenergie von Sonde Nr. 4 klein, obwohl auch diese in den Messungen bei niedrigerer Temperatur in Kap. 6.2.2 eine höhere Aktivierungsenergie besitzt.

Abb. 6.19 zeigt den Zusammenhang zwischen der Pumprichtung und den Aktivierungsenergien. $U_{DC} = -100$ mV entspricht dem Pumpen von Sauerstoff in den Referenzkanal hinein. Wie in Abb. 6.19a zu sehen, hat die Gleichspannung auf die Aktivierungsenergie des Durchtrittswiderstands keinen signifikanten Einfluss. Ein hoher Sauerstoffpartialdruck mit gleichzeitiger Pumprichtung des Sauerstoffs zur Abgaselektrode (Abb. 6.19b) erhöht diesen bei den stärker gealterten Sonden Nr. 3 und Nr. 4. Sonde Nr. 3 besitzt außerdem wie aus den vorigen Messungen erwartet die höchste Aktivierungsenergie des Oberflächenwiderstands in sauerstoffarmer Atmosphäre (Abb. 6.19c).

Zusammenfassung EIS Sensorelemente Die Messung von Impedanzen an Sensorelementen im homogen beheizten Rohrfen stimmt in den meisten Punkten mit den Ergebnissen der selbstbeheizten Lambdasonden mit Schutzrohr (voriger Abschnitt) überein. Soll eine möglichst genaue Aktivierungsenergie bestimmt werden, sind die Messungen im Rohrfen aufgrund der externen, exakt einstellbaren Temperatur jedoch vorzuziehen. Bei den Sonden aus Straßenverkehrsbetrieb kann auch eine Alterung des Heizmāanders aufgetreten sein, womit sich die über die Heizerspannung definierte Temperatur verändern und zu fehlerhaften Ergebnissen führen würde. Besonders geeignet für die Unterscheidung stark und wenig gealterter Elektroden ist die Messung bei geringem Sauerstoffpartialdruck (Abb. 6.18a).

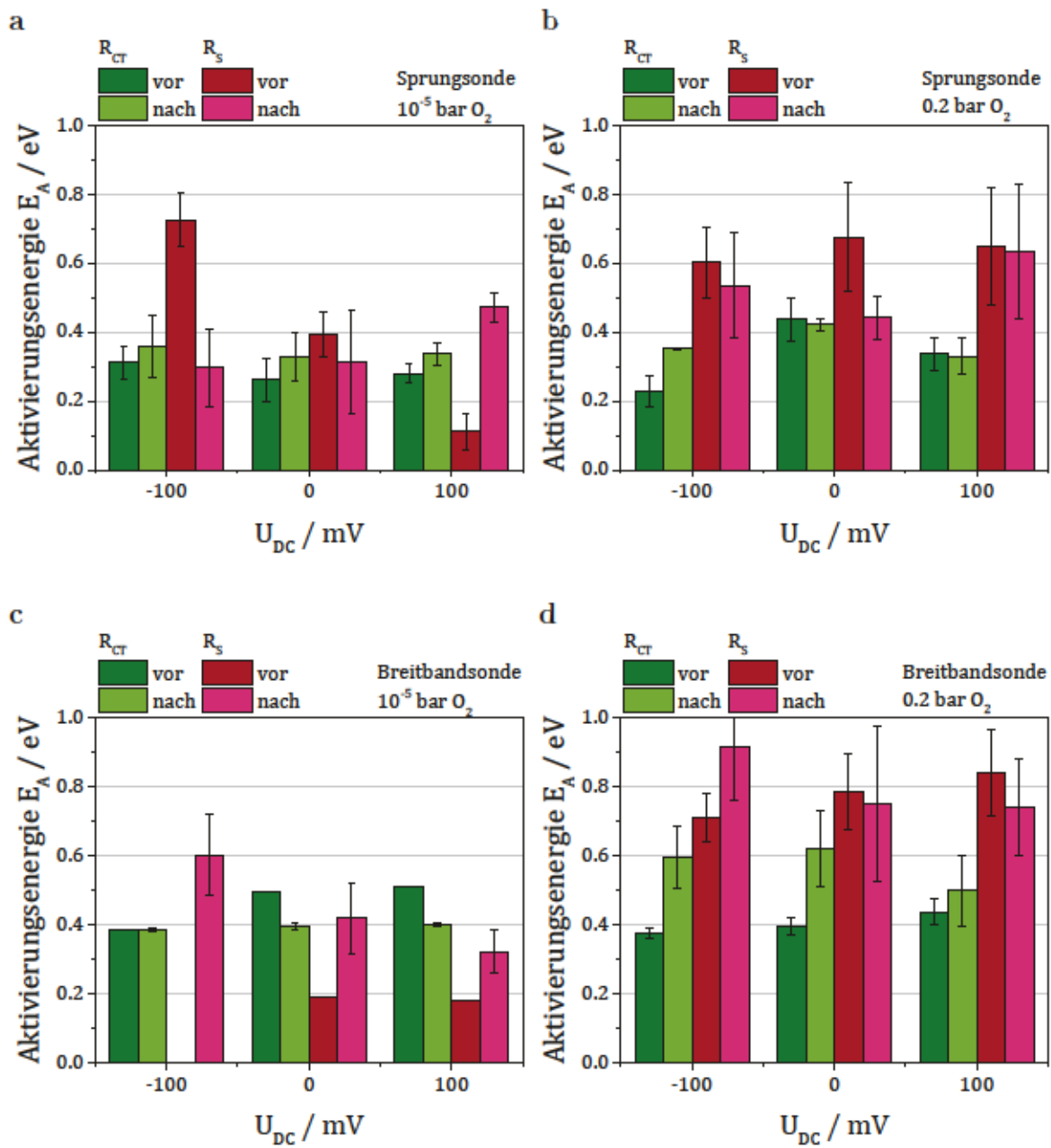


Abbildung 6.17: Aktivierungsenergien für die Widerstände R_{CT} (grün) und R_S (magenta) von im Rohrofen vermessenen Sensorelementen vor und nach Motorprüfstandsbetrieb für verschiedene Spannungen U_{DC} während der Impedanzmessung. Sprungsonde a 10^{-5} bar O_2 b 0.2 bar O_2 , Breitbandsonde c 10^{-5} bar O_2 d 0.2 bar O_2 . Die Aktivierungsenergie für den Gesamtelektrodenwiderstand $R_S + R_{CT}$ ist nicht abgebildet, da sie im Wesentlichen mit der von R_S übereinstimmt.

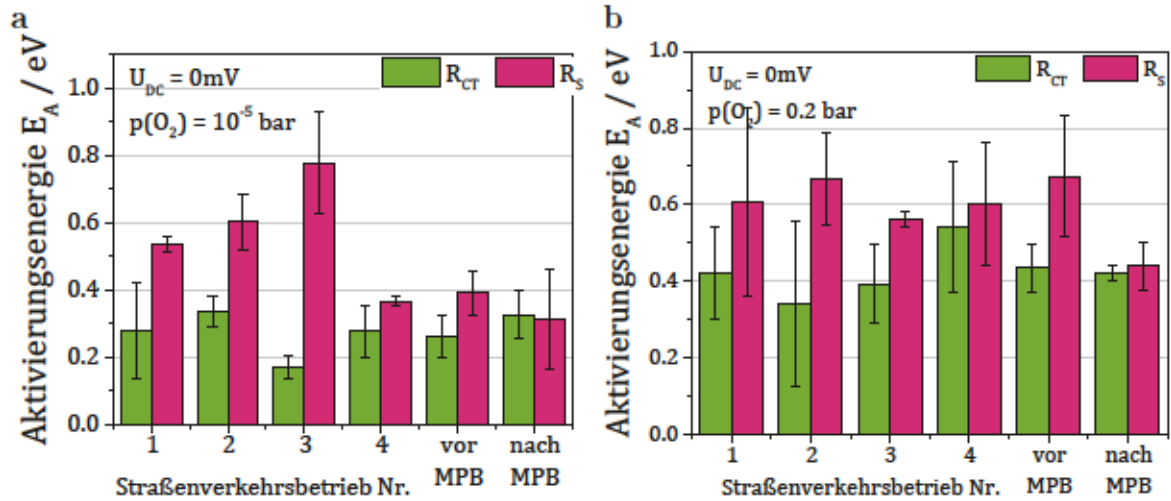


Abbildung 6.18: Vergleich der Aktivierungsenergien von Sonden vor und nach dem Motorprüfstandsbetrieb (MPB) mit Sonden aus Straßenverkehrsbetrieb bei a 10^{-5} bar O_2 und b 0.2 bar O_2 . Die Aktivierungsenergie für den Gesamtelektrodenwiderstand $R_S + R_{CT}$ ist nicht abgebildet, da sie im Wesentlichen mit der von R_S übereinstimmt.

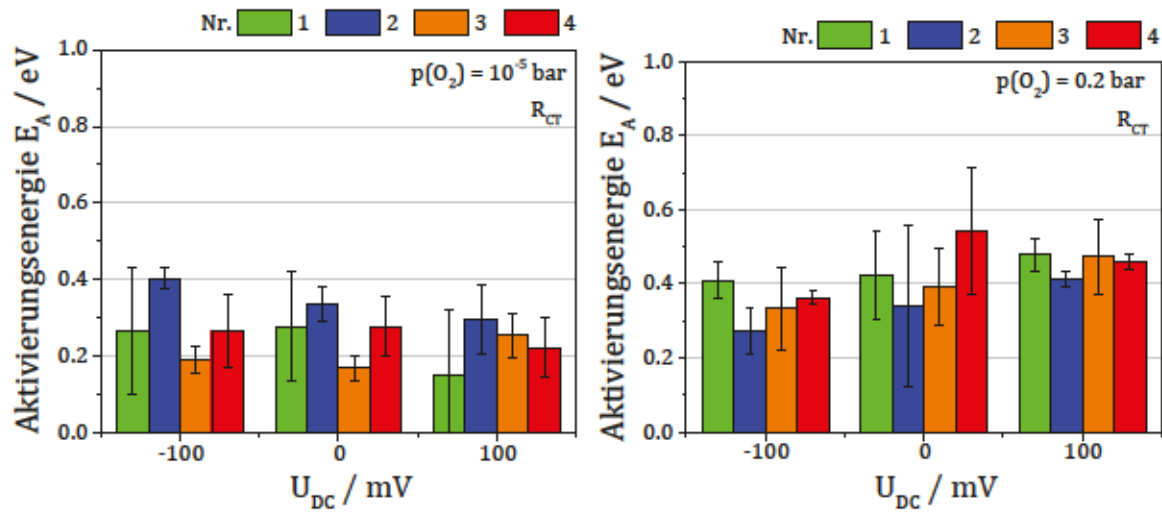
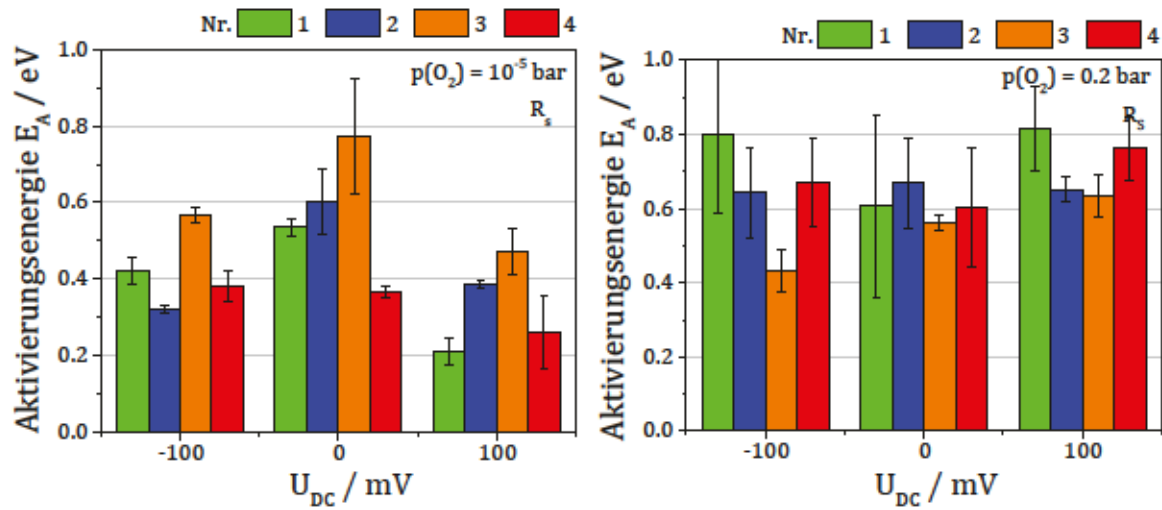
a Durchtrittswiderstand R_{CT} b Oberflächenwiderstand R_s 

Abbildung 6.19: Aktivierungsenergien der Elektrodenwiderstände von Spungsonden aus dem Straßenverkehrsbetrieb a Durchtrittswiderstand R_{CT} und b Oberflächenwiderstand R_s jeweils bei 10^{-5} bar O_2 und 0.2 bar O_2 .

6.2.3 CYCLOVOLTAMMETRIE FESTELEKTROLYT

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie zwischen der Außen- und Referenzelektrode (Sprungsonden) bzw. der Außen- und Innenelektrode (Breitbandsonden) vorgestellt und diskutiert. Die Arbeitselektrode ist jeweils die Außenelektrode, sodass ein positiver Strom dem Sauerstofftransport aus dem Referenzkanal (Sprungsonde) bzw. dem Hohlraum (Breitbandsonde) entspricht.

Motorprüfstandsbetrieb Die Cyclovoltammogramme der Lambdasonden bei 0.2 bar O_2 vor und nach dem Motorprüfstandsbetrieb sind in Abb. 6.20 zu sehen. Ein positiver Strom entspricht bei der Sprungsonde einem Sauerstofftransport von der Referenz- zur Außenelektrode. Der in Abb. 6.20a auftretende Peak entsteht aufgrund des Sauerstoffreservoirs des luftgefüllten Referenzkanals. Nachdem die Atmosphäre im Referenzkanal an Sauerstoff verarmt ist, stellt sich ein Grenzstrom ein, der von der Pumpfähigkeit der Referenzelektrode und der Nachdiffusion von Sauerstoff in den Referenzkanal abhängt. Der Grenzstrom der betriebenen Sprungsonde ist im Vergleich zum Neuzustand kaum gesunken. Bei umgekehrter Pumprichtung zeigt sich jedoch an der veränderten Steigung des Cyclovoltammogramms ein erhöhter Widerstand der betriebenen Sonde im Vergleich zur neuen. Die kleineren, negativen Strompeaks sind vermutlich auf die poröse Schutzschicht zurückzuführen, die sich über der Außenelektrode befindet, und die ebenfalls als Gasreservoir fungiert.

Auch bei der Breitbandsonde (Abb. 6.20b) ist ein Grenzstrom beobachtbar, der auf die Nachdiffusion von Sauerstoff durch die Diffusionsbarriere in den Hohlraum vor der Innenelektrode zurückzuführen ist. Die betriebenen Sonden haben einen höheren Widerstand und benötigen daher eine höhere Spannung, um den Grenzstrom zu erreichen. Außerdem ist der Grenzstrom etwas abgesenkt, was z.B. an einer Zusetzung der Diffusionsbarriere liegen kann.

In Abb. 6.21a ist erkennbar, dass die Sprungsonde nach Motorprüfstandsbetrieb bei kleinen Sauerstoffpartialdrücken sogar schneller in der Lage ist, den Referenzkanal zu leeren, als im Neuzustand. Auch der erreichte Grenzstrom ist (nach Abklingen des Peaks bei kleineren Scanraten) in beiden Richtungen höher als im Neuzustand. Diese Verbesserung der Pumpfähigkeit bestätigt die Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeit, die mit den dynamischen Standardverfahren festgestellt wurde.

Ein vorläufig konstanter Strom wird bei der Breitbandsonde (Abb. 6.21b) ab 0.1 V erreicht und ist bei Sonden nach Motorprüfstandsbetrieb niedriger als bei neuen. Bei ca. 0.2 V steigt der Strom jedoch wieder stärker an. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre ein weiterer, bisher noch nicht betrachteter Sauerstofftransportprozess an den gealterten Elektroden. Beispielsweise könnte dies der Transport von Sauerstoffionen sein,

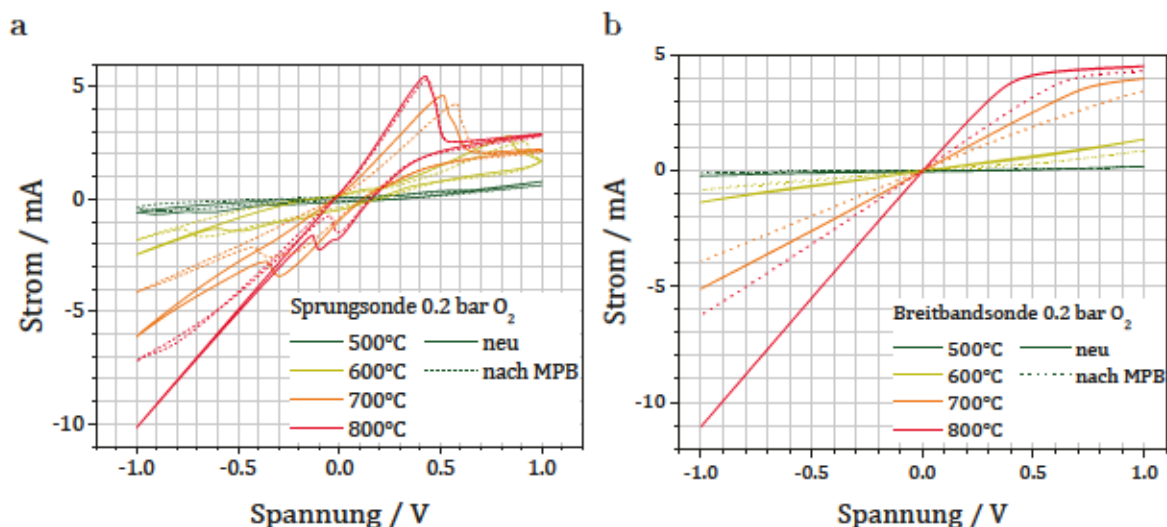


Abbildung 6.20: Cycl voltammogramme der a Sprungsonden und b Breitbandsonden bei $p(\text{O}_2) = 0.2$ bar vor und nach dem Motorprüfstandsbetrieb.

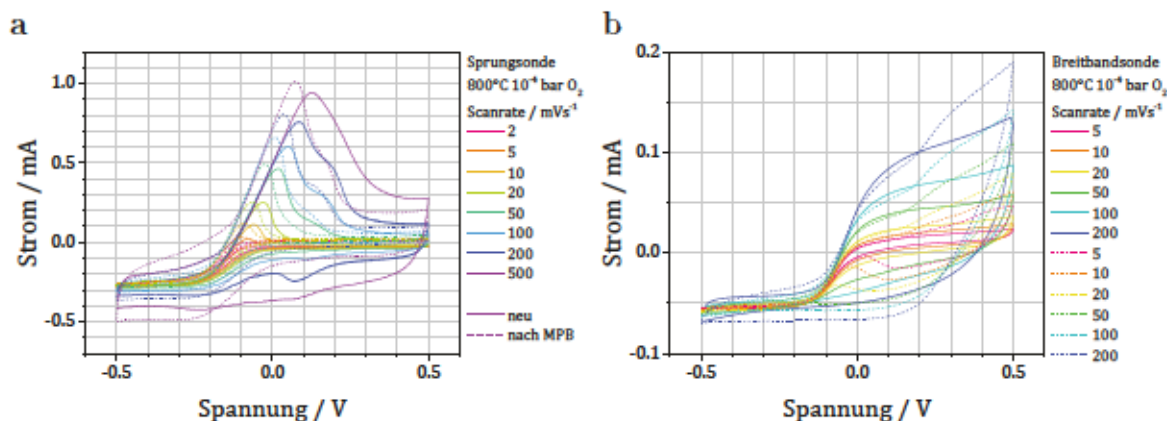


Abbildung 6.21: Cycl voltammogramme der a Sprungsonden und b Breitbandsonden mit Variation der Scanrate bei $p(\text{O}_2) = 0.2$ bar und $T = 800^\circ\text{C}$ vor und nach dem Motorprüfstandsbetrieb.

die zusätzlich aus dem bereits geschädigten YSZ der Elektrode abgebaut werden. Die damit zusätzlich verfügbare Sauerstoffkapazität würde dann zu der stärkeren Hysterese des Cycl voltammogramms im positiven Spannungsbereich führen.

Straßenverkehrsbetrieb Die Cycl voltammogramme sind in Abb. 6.22 dargestellt. Bei 10^{-4} bar O_2 und sehr langsamer Scangeschwindigkeit (Abb. 6.22a) ist gut zu sehen, dass Sonde Nr. 2, gefolgt von Sonde Nr. 1 die höchsten Grenzströme und damit die beste Pumpfähigkeit beider Elektroden aufweisen. Die Referenzelektrode von Sonde Nr. 4 ist nur etwas weniger pumpfähig, die der Außenelektrode ist jedoch deutlich herabgesetzt. Die Referenzelektrode von Sonde Nr. 3 ist offenbar stark gealtert und kann nur noch einen sehr geringen Strom aus dem Referenzkanal heraus treiben. Beim Pumpen von Sauerstoff in den Referenzkanal hinein scheint eine höhere Sauerstoffkapazität

vorhanden zu sein als bei den übrigen Sonden – eventuell ein zugesetzter Referenzkanal –, der zu einer stärkeren Hysterese im Cyclovoltammogramm führt.

- Beim Leerpumpen des Referenzkanals ($I > 0$) ist der Strom niedrig, weil die Referenzelektrode defekt ist und schlecht Sauerstoff einsammelt und der Referenzkanal zugesetzt ist, sodass wenig Sauerstoff nachkommt.
- Das Vollpumpen des Referenzkanals ($I < 0$) ist noch gut möglich daher wird Sauerstoff im Referenzkanal angesammelt und es entsteht eine Sauerstoffanreicherung, die durch den zugesetzten Referenzkanal nicht vollständig entweicht.
- Da im positiven Spannungsbereich nur wenig Sauerstoff herausgepumpt wurde, ist immer noch ein $p(\text{O}_2)$ -Ungleichgewicht vorhanden, sodass eine negative Überspannung benötigt wird, um wieder Strom in den Referenzkanal hineinzupumpen.

Dies wird auch durch die Messung bei $p(\text{O}_2) = 0.2$ bar bestätigt, bei der der niedrige Grenzstrom von Sonde Nr. 3 wieder auf einen zugesetzten Referenzkanal oder eine erniedrigte Pumpfähigkeit der Referenzelektrode hinweist. Auch der Widerstand der Sonde ist im Vergleich zu den übrigen erhöht. Sonde Nr. 1 und Nr. 4 besitzen im Vergleich zu den anderen deutlicher sichtbare negative Strompeaks, was auf eine stärker mit Ablagerungen zugesetzte Schutzschicht über der Außenelektrode hindeutet. Diese Ablagerungen waren auch im REM (Kap. 6.2.1) sichtbar.

Die Grenzströme der Sonden wurden ausgewertet wie in Abb. 6.23a gezeigt, indem die Ströme bei $U = \pm 0.5$ V nach Arrhenius aufgetragen wurden (Abb. 6.23c). Sonde Nr. 3 zeigt durch ihre starke Alterung ein verändertes Cyclovoltammogramm (Abb. 6.23b). Wie zuvor bereits diskutiert, besitzt sie im negativen Spannungsbereich eine große Kapazität, die sich in einer Aufweitung des Cyclovoltammogramms auswirkt, sowie einen sehr geringen Grenzstrom im positiven Spannungsbereich. Abb. 6.24 zeigt die so bestimmten Aktivierungsenergien der Grenzströme. Zum Vergleich sei auf die Aktivierungsenergien für freiliegende Modellelektroden in Kap. 4.3.2 (Abb. 4.34) hingewiesen. Diese sind 0.1 eV bis 0.2 eV groß. Die Aktivierungsenergie der Außenelektrode der hier untersuchten Sonde Nr. 2 liegt nur wenig höher, ebenso bei Sonde Nr. 1. Sonde Nr. 4 hat eine deutlich erhöhte Aktivierungsenergie von 0.25 eV bis 0.5 eV. Sonde Nr. 3 weicht aufgrund der stark verformten Cyclovoltammogramme in dieser Auswertung zu stark von den anderen Elektroden ab, sodass keine eindeutige Aussage möglich ist. Die Referenzelektroden haben mit 0.2 eV bis 0.6 eV ähnliche Aktivierungsenergien wie die gealterte Modellelektrode. Auch hier weicht das Verhalten von Sonde Nr. 3 aufgrund der niedrigen, beinahe $p(\text{O}_2)$ -unabhängigen Grenzströme ab.

Zusammenfassung Die Cyclovoltammetrie ist eine geeignete Methode, um die Pumpfähigkeit der Elektroden zu untersuchen. Bei Messung in sauerstoffarmer Atmosphäre

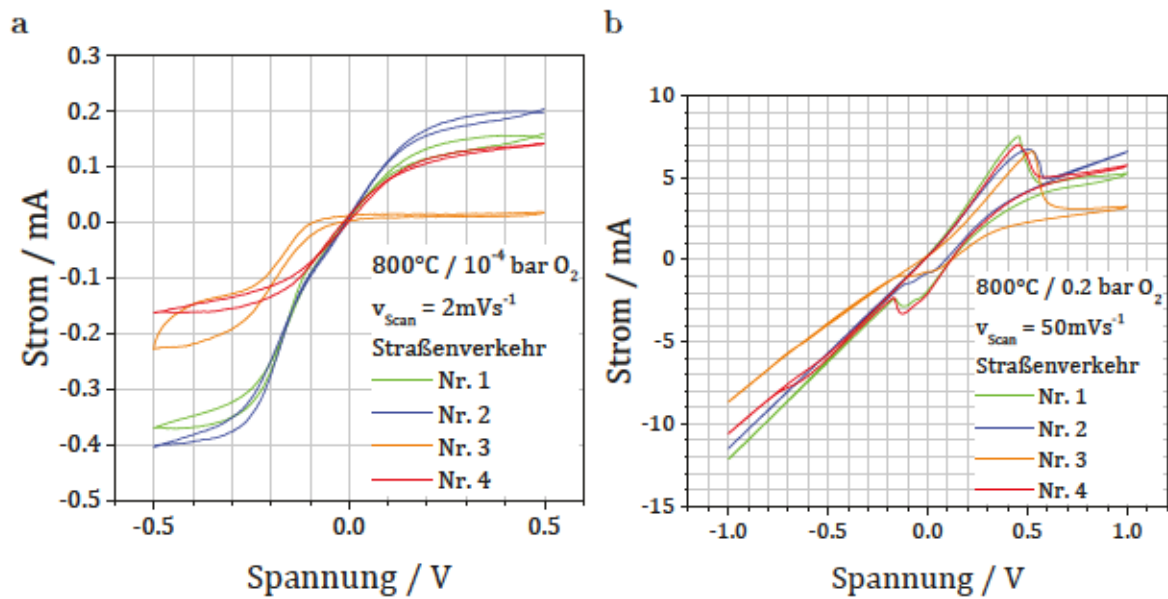


Abbildung 6.22: Cyclovoltammogramme der Sonden aus Straßenverkehrsbetrieb bei einem Sauerstoffpartialdruck von a $p(\text{O}_2) = 10^{-4} \text{ bar}$ und b $p(\text{O}_2) = 0.2 \text{ bar}$.

können die Phänomene der jeweils limitierenden Elektrode zugeordnet werden und so die betroffene Elektrode identifiziert werden. Im Gegensatz zu den freiliegenden Modellelektroden können weitere Effekte durch die Sauerstoffspeicherkapazität des Referenzkanals bzw. Hohlraums und in geringem Maße durch die poröse Schutzschicht auf der Außenelektrode entstehen. In einzelnen Fällen, wie bei Sonde Nr. 3, können diese Effekte unter ungünstigen Messbedingungen die der Elektroden überdecken.

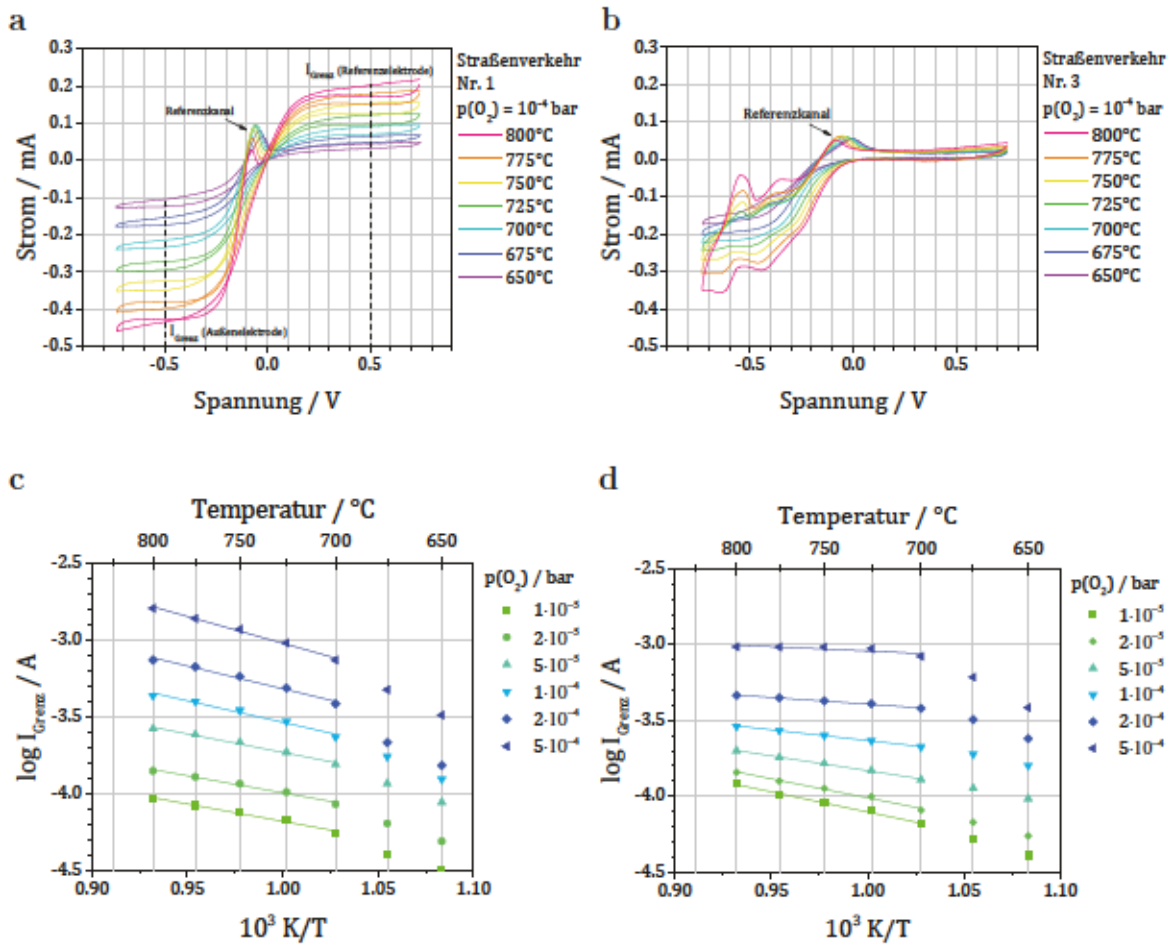


Abbildung 6.23: Beispielhafte Bestimmung der Aktivierungsenergie des Grenzstroms für die Sonden aus Straßenverkehrsbetrieb. Aus den Cyclovoltammogrammen von a Sonde Nr. 1 und b Sonde Nr. 3 wurden die Grenzströme bei $U = \pm 0.5 \text{ V}$ bestimmt und als Arrheniusplot aufgetragen. Hier ist der Grenzstrom der Außenelektrode gezeigt (c und d).

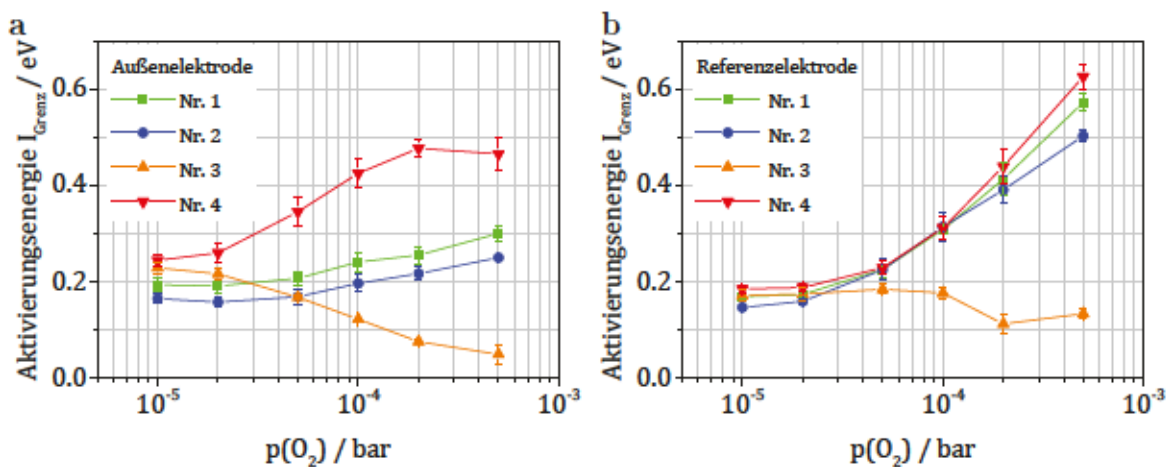


Abbildung 6.24: Vergleich der Sonden aus Straßenverkehrsbetrieb: Aktivierungsenergie für den Grenzstrom a der Außenelektrode und b der Referenzelektrode.

6.2.4 CYCLOVOLTAMMETRIE AN SENSORELEMENTEN IN WÄSSRIGEM ELEKTROLYTEN

Sprungsonden Bei den Sprungsonden wurde die Außenelektrode von sechs neuen Sensorelementen mit drei am Motorprüfstand betriebenen Sensorelementen verglichen (Abb. 6.25). Eines der Sensorelemente aus dem Prüfstandsbetrieb wurde bei einer Nachmessung falsch kontaktiert und dadurch vermutlich einer erhöhten Spannung ausgesetzt. Die Probe ist in Abb. 6.25a nicht abgebildet, der Stromfluss im gesamten Messbereich und damit auch die integrierten Deckschichtströme von Sauerstoff und Wasserstoff waren deutlich erhöht. Dies wurde bereits bei den Modellelektroden beobachtet und diskutiert.

Eine weitere Probe (rosa in Abb. 6.25a) wurde vor dem Motorprüfstandsbetrieb kurz in synthetischem Fettgas betrieben. Die Form des zugehörigen Deckschichtdiagramms gleicht denen der neuen Sensorelemente. Es wurde bereits des Öfteren beobachtet, dass der Betrieb in synthetischem Fettgas die Elektrodenfunktion wieder verbessern kann. Offensichtlich hat sich die Elektrode durch die Vormessung in Fettgas so verändert, dass der nachfolgende Betrieb im Motorprüfstand keinen Einfluss mehr auf die Form des Cyclovoltammogramms hat. Eine Aufheizung und Nachcharakterisierung in magerem Gas wurde wie bei der folgenden Probe ebenfalls durchgeführt.

Das in Rot gezeichnete Cyclovoltammogramm wurde an einer Probe gemessen, die lediglich im Motorprüfstand betrieben und in magerem Gas vor- und nachcharakterisiert wurde. Das Deckschichtdiagramm unterscheidet sich von den übrigen Elektroden an drei Stellen:

- Der dritte H-Desorptionspeak bei -0.03 V ist erhöht, der vierte bei $+0.05\text{ V}$ dagegen erniedrigt. Dies deutet auf eine Veränderung der Oberflächenstruktur des Platins hin (s. Modellelektroden).
- Die Bildung der Sauerstoffdeckschicht beginnt erst bei 0.8 V .
- Der Sauerstoffreduktionspeak ist etwas nach rechts verschoben und niedriger als bei den meisten neuen Elektroden.

Diese Veränderungen werden auf eine tatsächliche Veränderung im Prüfstandsbetrieb zurückgeführt, die bei der zuvor in Fettgas vermessenen Probe nicht festgestellt wurden. Das erneute Aufheizen der Proben in magerem Gas für die Nachcharakterisierung fand bei beiden Proben statt und kann daher nicht zu der Veränderung geführt haben. Die genannten Veränderungen traten auch bei neuen und hydrothermal gealterten Modellelektroden auf. Dort ist allerdings das Deckschichtdiagramm im Neuzustand ähnlich

dem hier vorgestellten nach Prüfstandsbetrieb, wohingegen die Sonden vor Prüfstandsbetrieb mit denen nach der hydrothermalen Alterung vergleichbar sind. Die Elektroden befinden sich also zu Beginn in verschiedenen Zuständen, wobei die hydrothermale Alterung und die Alterung am Motorprüfstand zum jeweils anderen Oberflächenzustand führen.

Die bei der Reduktion der Sauerstoff- bzw. Wasserstoffdeckschichten geflossenen Ladungen sind in Abb. 6.25b dargestellt. Die neuen und gealterten Elektroden unterscheiden sich hierbei kaum.

Breitbandsonden Bei den Breitbandsonden wurden die Außenelektroden von drei vorbehandelten und zwei nicht vorbehandelten neuen Sensorelementen, sowie die von vier vorbehandelten, im Motorprüfstand betriebenen Sonden untersucht (Abb. 6.26). Die Elektroden haben dieselbe Zusammensetzung wie die der Sprungsonden, aufgrund der geringeren Elektrodenfläche ist jedoch die geflossene Ladung für die Deckschichtbildung etwas geringer. Die Form des Deckschichtdiagramms ist nicht mehr so klar sichtbar, eventuell spielen Diffusionseffekte in der über der Elektrode liegenden Schutzschicht eine Rolle, die durch eine niedrigere Scanrate ausgeblendet werden könnten. Nicht vorbehandelte Elektroden zeigen bereits im Neuzustand einen geringeren Wasserstoffpeak. Dies deutet auf eine kleinere Platinoberfläche der Probe hin, oder auf eine kleinere Gesamtoberfläche, falls Wasserstoff durch den „Spillover-Effekt“ [88, 40] auf die YSZ-Oberfläche verschoben wird, wie in Kap. 4.4 diskutiert. Durch die Vorbehandlung erhöht sich die freie Oberfläche, im Prüfstandsbetrieb geht diese jedoch wieder zurück. Dies war auch mit dem Rasterelektronenmikroskop (Kap. 6.2.1) sichtbar. Der Sauerstoffreduktionspeak ist von der Vorbehandlung jedoch nicht betroffen, dieser verändert sich erst im Prüfstandsbetrieb und ist deutlich niedriger als im Neuzustand. Dies ist vermutlich auf eine Belegung der Oberfläche mit sauerstoffaffinen Verunreinigungen zurückzuführen.

Weitere Experimente Das Gas erreicht die Innenelektrode der Breitbandsonde durch eine poröse Diffusionsbarriere, die den Hohlraum von der äußeren Atmosphäre trennt. Um die Innenelektrode zu vermessen, muss deren Benetzung mit der Elektrolytlösung sichergestellt und die Entstehung von Gasblasen verhindert werden, da diese den Kontakt des Elektrolyten zur Elektrode verhindern. Wie in Abb. 6.27c zu sehen, findet zwar auch bei der Innenelektrode durch den Motorprüfstandsbetrieb eine deutliche Verringerung der Wasserstoffpeakfläche statt. Die Auflösung ist jedoch deutlich schlechter als bei der Außenelektrode, daher wurden die Diagramme nicht ausgewertet. Eine langsamere Scanrate und ein vorheriges Entziehen der Luft aus dem Hohlraum

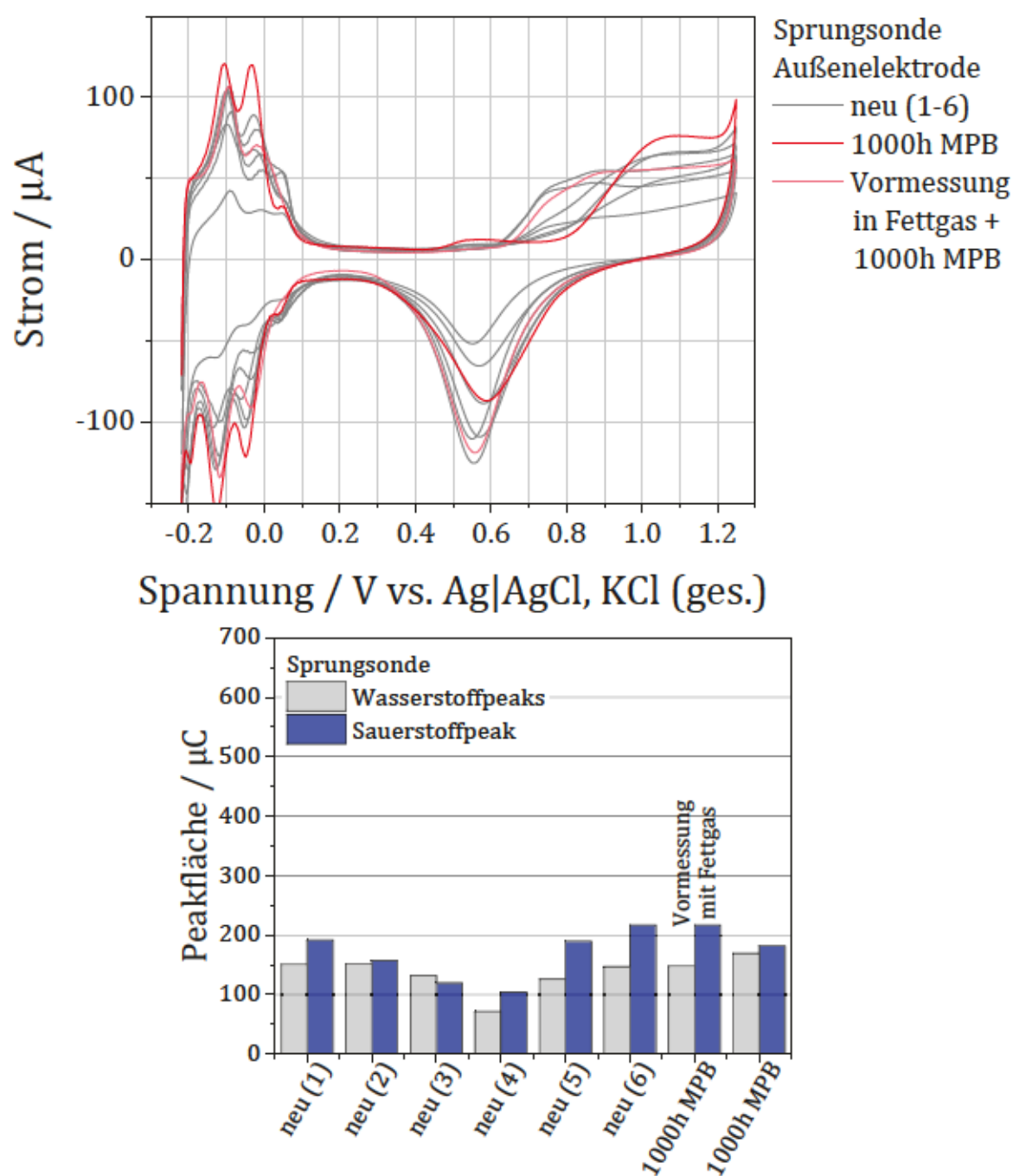


Abbildung 6.25: a) Deckschichtdiagramme von sechs neuen und drei im Motorprüfstandsbetrieb (MPB) betriebenen Sprungsonden (Außenelektrode). b) Peakfläche des Sauerstoffpeaks (rot) und der Wasserstoffpeaks (schwarz) der Elektroden.

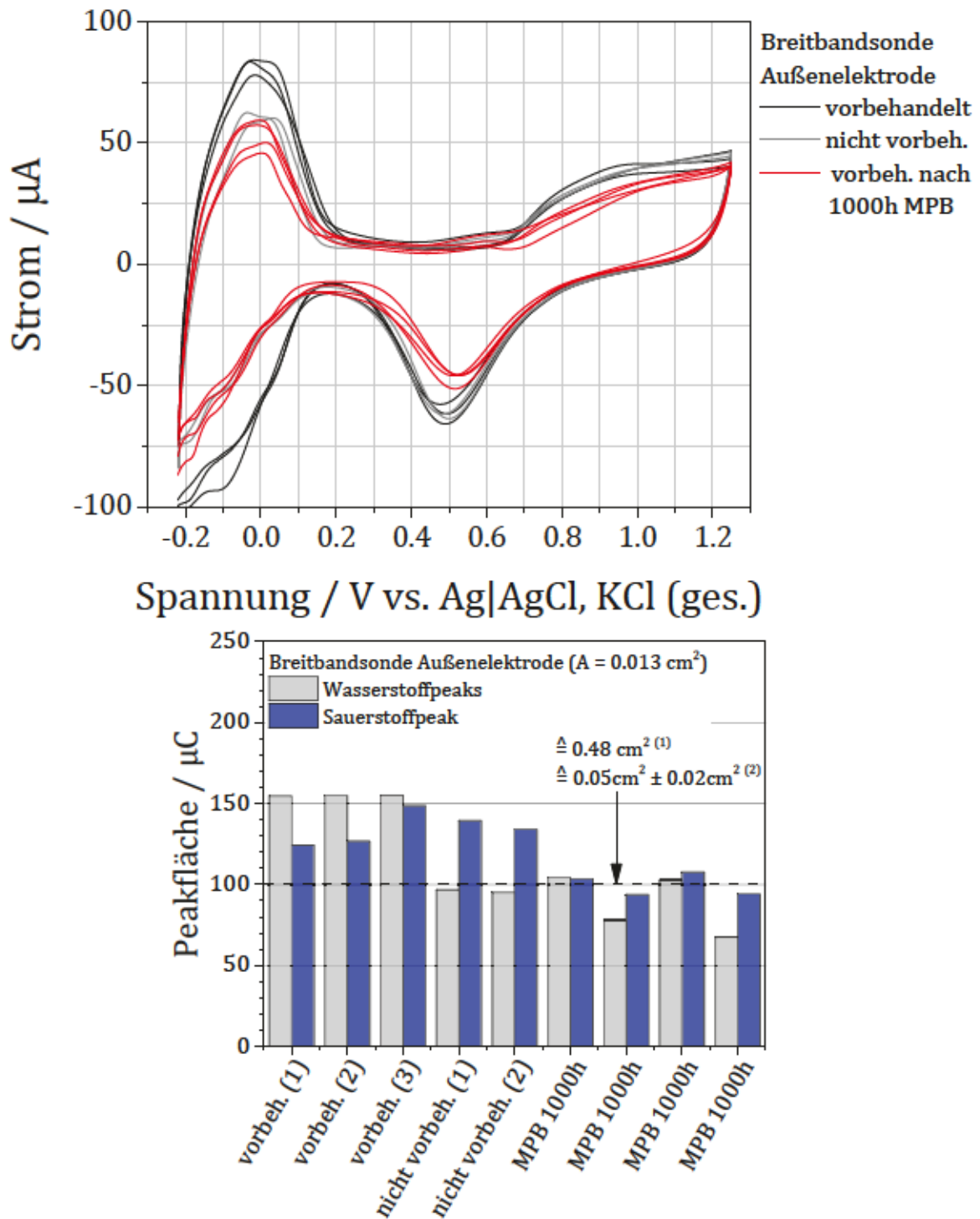


Abbildung 6.26: a) Deckschichtdiagramme von fünf neuen und vier im Motorprüfstandsbetrieb (MPB) betriebenen Breitbandsonden (Außenelektrode). Die ersten drei neuen sowie die betriebenen Sensorelemente wurden einer Vorbehandlung unterzogen. b) Peakfläche des Sauerstoffpeaks (rot) und der Wasserstoffpeaks (schwarz) der Elektroden.

und Eintauchen in den Elektrolyten unter Vakuum könnte die Messergebnisse jedoch verbessern und das Erreichen des maximalen Stroms beschleunigen (hier > 50 Zyklen). Besonders praktisch für die unkomplizierte Anwendung der Methode wäre es, wenn die Sonden mit ihrem Schutzrohr, ohne vorheriges Auseinanderbauen, messbar wären. Die Verwendung von H_2SO_4 ist hierfür jedoch auch in der verwendeten geringen Konzentration nicht möglich, da das Eisen aus dem Stahlschutzrohr in der Elektrolytlösung unter Bildung von Schwefelwasserstoff korrodiert. Erste Versuche in 10 %iger NH_4NO_3 -Lösung haben gezeigt, dass jedoch auch hier ein ähnlich aussehendes Deckschichtdiagramm gemessen werden kann. Die Leitfähigkeiten der verwendeten Elektrolyten sind sehr ähnlich [97]. Das vorherige Entziehen der Luft ist hier ebenfalls zu empfehlen, da das Schutzrohr sonst nur schwer mit Elektrolyt zu füllen ist.

Zusammenfassung der Cyclovoltammetrie in wässrigem Elektrolyten Bei den Sprungsonden sind die Deckschichtdiagramme sehr detailliert auflösbar. Durch den Prüfstandsbetrieb ändert sich lediglich die Form der Diagramme, die Peakhöhen und damit die Oberflächengrößen und -belegungen verändern sich nicht. Da Sprungsonden potentiometrisch betrieben werden, fließt im Betrieb auch kein Strom, der Verunreinigungen transportieren oder Strukturänderungen herbeiführen könnte.

Bei den amperometrischen Breitbandsonden wird im Betrieb in magerem Abgas Strom von der Innen- zur Außenelektrode gepumpt, in fettem Abgas in die entgegengesetzte Richtung. Dadurch finden Veränderungen an der hier betrachteten Außenelektrode statt, die sich in einer Verringerung der Ladungsmengen von Wasserstoff- und Sauerstoffdeckschicht zeigen. Diese wurden als tatsächliche Verringerung der vorhandenen Oberfläche bzw. als Belegung der Oberfläche mit sauerstoffbindenden Verunreinigungen interpretiert.

Besonders interessant ist, dass Alterungseffekte an den Elektroden sowohl in Hochtemperaturmessungen, als auch in den Raumtemperaturmessungen in wässrigem Elektrolyten zu sehen sind. Diese Parallelitäten eröffnen neue Charakterisierungsmöglichkeiten, die mit einfachen Messaufbauten und geringem Zeitaufwand zusätzliche Informationen zum Zustand der Elektroden geben.

6.2.5 CHRONOAMPEROMETRIE

Kapazitätsbestimmung Die Stromverläufe neuer und im Motorprüfstand betriebener Lambdasonden während eines Spannungssprungs sind in Abb. 6.28 zu sehen. Die integrierte Ladung bis zum Erreichen eines konstanten Stroms wurde mit Gl. 3.1 in eine Kapazität umgerechnet (Abb. 6.29). Bei der Sprungsonde in Luft wurde der konstante Strom nicht innerhalb der Messzeit erreicht, daher sind die tatsächlichen ka-

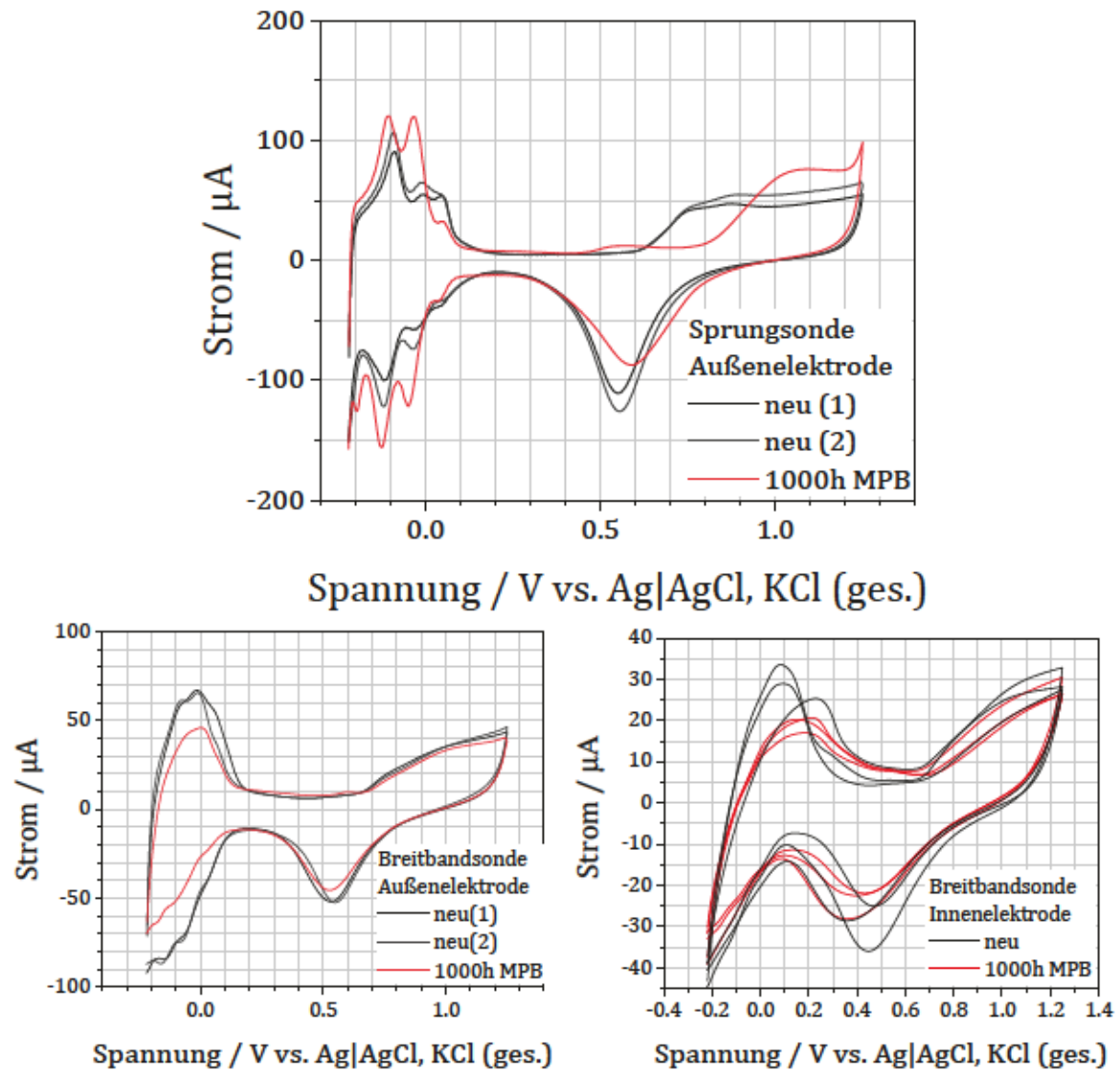


Abbildung 6.27: Deckschichtdiagramme der Elektroden von neuen und im Motorprüfstandsbetrieb (MPB) betriebenen Lambdasonden. a Außenelektrode Sprungsonde b Außenelektrode Breitbandsonde c Innenelektrode Breitbandsonde.

pazitiven Ladungen höher als hier gemessen. Dass die Messzeit von 10 s für die Einstellung eines konstanten Stroms nicht ausreicht, zeigt, dass nicht nur eine kurzreichweitige Ladungsverschiebung auftritt, sondern unter hohem Sauerstoffpartialdruck der Atmosphäre auch zusätzliche chemische Kapazitäten (Sauerstoffspeicher) geladen werden. Die Messung ist bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken besser möglich, da die Abklingzeit sich bei neuen und betriebenen Sonden sowie bei versch. Temperaturen kaum unterscheidet. Sind die Abklingzeiten nicht in derselben Größenordnung, so muss auf eine ausreichende Messzeit und ein geringes Rauschen der Messwerte geachtet werden, da mit der Verlängerung der Messzeit um eine Größenordnung bei gleichzeitig stark fehlerbehafteten Strommesswerten der Fehler größer als der eigentliche Messwert werden kann.

Am oben genannten, schlecht auswertbaren Betriebspunkt (Sprungsonde bei 0.2 bar O_2 , Abb. 6.28b und 6.29a) ist die ausgewertete Kapazität nach dem Prüfstandsbetrieb höher als zuvor, bei allen anderen Messungen ist die Kapazität nach dem Dauerlauf jedoch abgesunken. Dies zeigt sich in Abb. 6.28a und c durch einen niedrigeren kapazitiven Anfangsstrom. Auch in Abb. 6.28d ist nach Abzug des konstanten Stromes der kapazitive Anfangsstrom der neuen Sonden im Vergleich höher.

Die Kapazität der Sprungsonde bei $p(O_2) = 10^{-5}$ bar ist nach dem Betrieb etwas abgesunken, jedoch noch in derselben Größenordnung von $10^{-3} \text{ F cm}^{-2}$. Bei der Breitbandsonde ist die Kapazität hingegen deutlich um ein bis zwei Größenordnungen auf $10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$ verringert. Das Absinken der Kapazität hängt vermutlich mit einer Verschlechterung des Kontakts zwischen Platin und Zirkoniumdioxid zusammen, der bereits bei real betriebenen Sonden beobachtet wurde. Die Sprungsonden sind durch ihre potentiometrische Betriebsweise keinem Strom ausgesetzt, der zu einer beschleunigten Alterung beitragen könnte. Dies würde auch die geringere Änderung der Kapazität der Sprungsonde durch den Prüfstandsbetrieb (Abb. 6.28a) im Vergleich zur strombelasteten Breitbandsonde (Abb. 6.28d) erklären.

Zusammenfassung Chronoamperometrie Mit der Methode der Integration des kapazitiven Stroms zur Elektrode bei einem Spannungssprung kann eine Verringerung der Kapazität von im Motorprüfstand betriebenen Sonden gegenüber neuen Sonden festgestellt werden. Die Verringerung ist bei der Sprungsonde gering, umfasst bei der Breitbandsonde jedoch ein bis zwei Größenordnungen. Die Messung sollte bei geringem Sauerstoffpartialdruck und mit geringem Messrauschen durchgeführt werden, um die Auswertbarkeit und Vergleichbarkeit der Daten sicherzustellen.

Signalaufzeichnung während des Motorprüfstandsbetriebs Die während des Betriebs aufgezeichneten Nernstspannungen der potentiometrischen Sprungsonden blei-

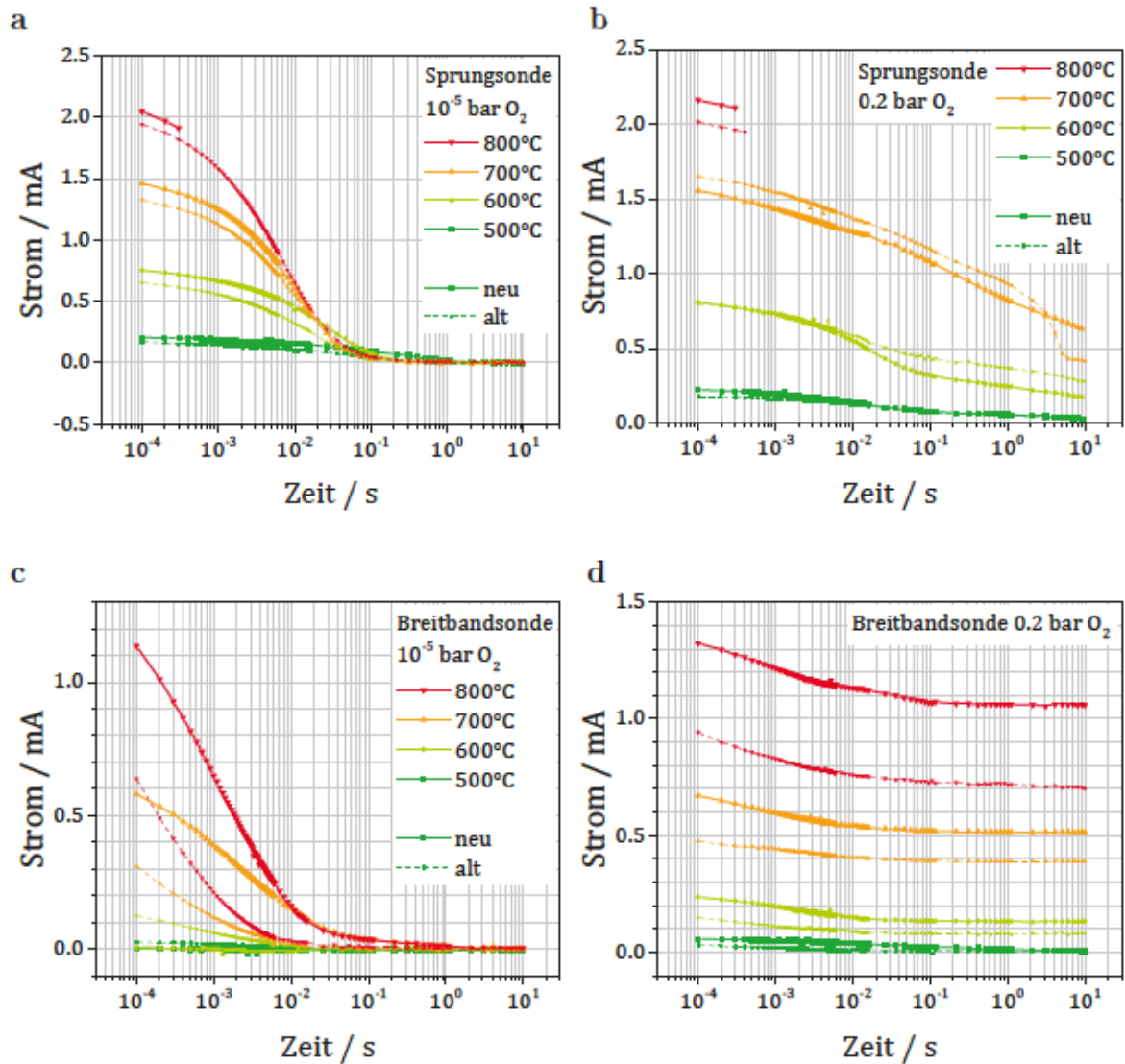


Abbildung 6.28: Verlauf des Stroms bei einem Spannungssprung $\Delta U = 100$ mV bei neuen und im Motorprüfstand betriebenen Lambdasonden. a & b Sprungsonde c & d Breitbandsonde

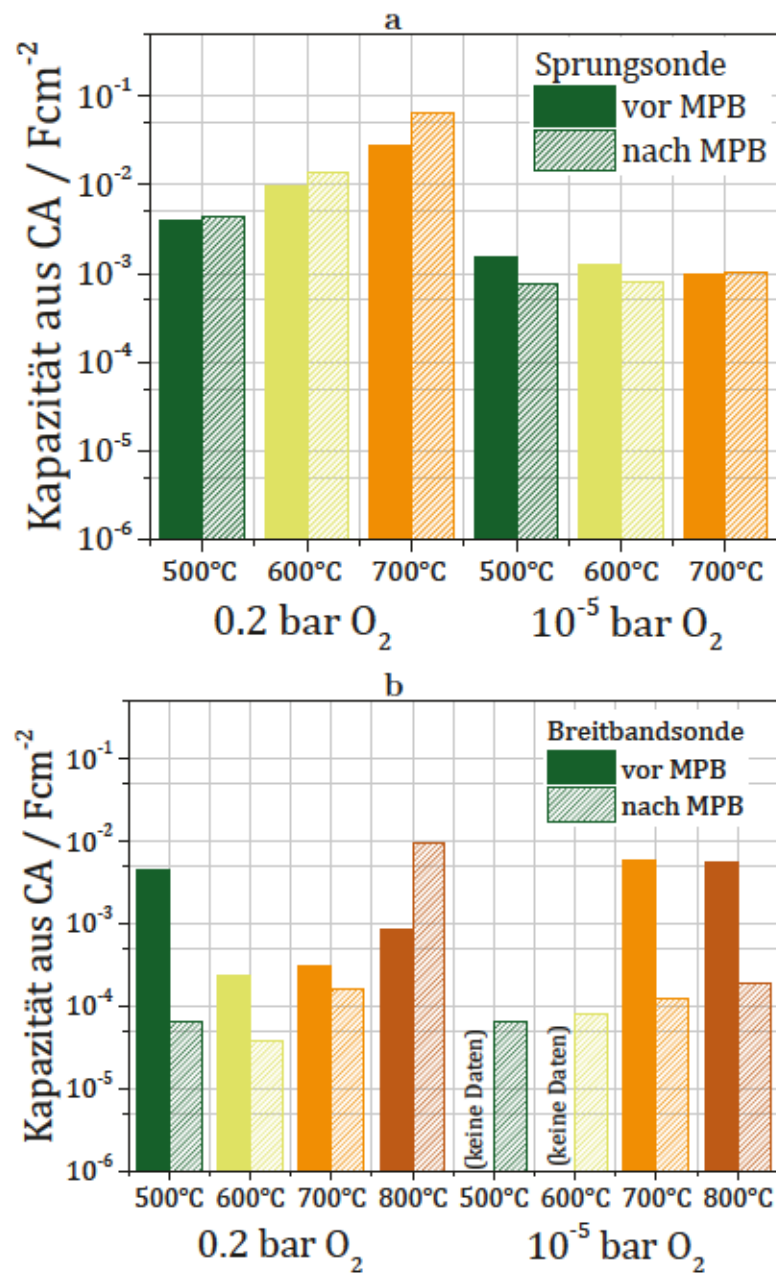


Abbildung 6.29: Integrierte Kapazität aus Chronoamperometrie-Messungen vor und nach Motorprüfstandsbetrieb (MPB) für a Sprungsonde und b Breitbandsonde.

ben weitgehend unverändert (Abb. 6.30a). In der zweiten, fetten Phase des Zyklus ist die Nernstspannung der betriebenen Sonden im Vergleich zu den neuen ca. 20 mV höher. In der ersten, heißen und mageren Phase des Zyklus werden im Neuzustand regelmäßig Auslenkungen ins Fette detektiert, die im gealterten Zustand nicht mehr detektiert werden. Eine zu langsame Detektion eines kurzzeitig vorhandenen Fettgasgemischs kann ausgeschlossen werden, da die Reaktionszeit auf Gaswechsel (Abb. 6.4) immer kürzer ist als der Abstand der Datenaufzeichnung (50 ms) in Abb. 6.30. Jedoch hat sich die Kennlinie der Sonden näher zu $\lambda = 1$ verschoben, sodass sie unter den Prüfstandsbedingungen in dieser Phase nur noch Magergas detektiert.

Bei den Breitbandsonden sind ebenfalls kaum Veränderungen im Pumpstrom zwischen erstem und letztem Zyklus des Prüfstandsbetriebs erkennbar (Abb. 6.30b). In der ersten mageren Phase sind im ersten Zyklus breitere Schwankungen des Pumpstroms zwischen ca. 0.1 mA und -0.2 mA vorhanden, die am Ende des Versuchs nicht mehr auftreten. Wie auch bei den Sprungsonden sind diese Schwankungen bei den in Fettgas vorcharakterisierten Sonden bereits im ersten Zyklus nicht mehr vorhanden.

Zusammenfassung Motorprüfstandsbetrieb Wie auch aus den Pumpstrom-Messungen während der Alterung von Modellelektroden (Kap. 4.5) können aus den Betriebsdaten der Lambdasonden während des Motorprüfstandsbetriebs keine genauen Aussagen über den Zustand der Elektroden getroffen werden. Es ist lediglich feststellbar, dass die in Fettgas vorgemessenen Sonden bereits vor dem Betrieb einen Zustand erreichen, der sich währenddessen nicht mehr ändert.

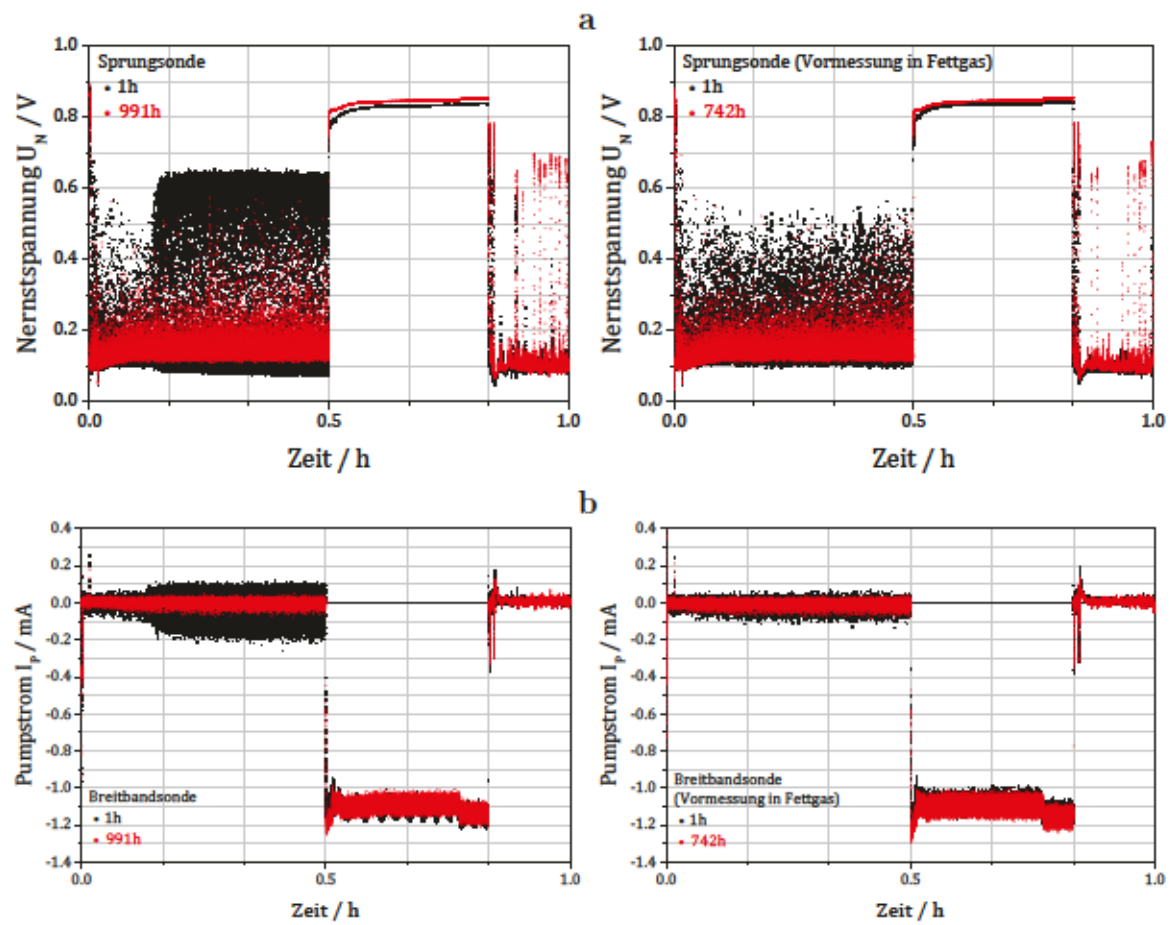


Abbildung 6.30: Aufzeichnung der SONDENSIGNALE im ersten und letzten Zyklus des Prüfstandsbetriebs: a Sprungsonden b Breitbandsonden jeweils ohne und mit Vormessung in Fettgas. Umgebungsbedingungen in den drei Betriebsphasen wie in Kap. 3.2.5 beschrieben.

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden anwendungsnahe Pt,O₂|YSZ-Cermet-Elektroden im Modellsystem sowie neue und realistisch gealterte Lambdasonden untersucht.

Für die Charakterisierung der Modellelektroden wurden sowohl übliche Methoden (Impedanzspektroskopie, Festelektrolyt-Cyclovoltammetrie und Chronoamperometrie) eingesetzt, als auch bisher für Festelektrolyt-Elektroden nicht verbreitete Methoden wie cyclovoltametrische Untersuchungen in wässrigen Elektrolyten. Diese Methoden können auch auf reale Lambdasonden angewendet werden. Erstmals wurden im tatsächlichen Betrieb über die gesamte Lebensdauer eines Automobils gealterte Lambdasonden mit diesen Methoden untersucht. Dies eröffnet neue Charakterisierungsmöglichkeiten zur Anwendung in der Entwicklung neuer und der Diagnose gealterter Elektroden von Lambdasonden.

Im Einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

- Mit **quantitativer Gefügeanalyse** wurden die Feinstrukturen der Elektroden rekonstruiert. Hierbei wurden deutliche Unterschiede bei messbaren Gefügeparametern wie Dreiphasengrenzdicke und Platinoberfläche festgestellt. Die Methode ist für eine anschauliche Darstellung der Feinstruktur geeignet. Die Alterungseffekte in den an den Modellelektroden durchgeführten Experimenten sind damit nicht auflösbar. Die **Rasterelektronenmikroskopie** hat Oberflächenveränderungen und -belegungen des Platins und – in Verbindung mit Kathodolumineszenzmessung – monoklines Zirkoniumdioxid sichtbar gemacht. Im Querschliff wurden geometrische Veränderungen an der Pt|YSZ-Grenzfläche erkennbar. Sie ist geeignet, um nach Feststellung einer Widerstandserhöhung durch Alterung die Ursache aufzuklären.
- Elektrochemische Impedanzspektroskopie ermöglicht die getrennte Analyse der

Elektrodenprozesse. Es wurde gezeigt, dass Oberflächentransportprozesse meist den dominierenden Anteil des Gesamtwiderstands verursachen. Der Ladungsdurchtrittswiderstand ist lediglich bei hohen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken vorherrschend. Durch die Elektrodenalterung steigt der Widerstand der Oberflächenprozesse stärker an als der des Ladungsdurchtritts. Ein Teil des Widerstandsanstiegs der Oberflächenprozesse ist reversibel. Dies bestätigt die Ergebnisse von Vonau [6]. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass der Widerstand einer kathodisch unter wasserdampfhaltiger Atmosphäre betriebenen Elektrode ist bei Messung ohne oder mit anodischer Biasspannung erhöht, bei kathodischer Biasspannung jedoch verringert. Vereinfacht ausgedrückt passt sich die Elektrode an die kathodische Belastung an. Die Impedanzspektroskopie ist geeignet, um die Elektrodenprozesse zu trennen, deren Aktivierungsenergien zu bestimmen und das zeitliche Auftreten von Veränderungen zu quantifizieren. Sie ist eine zerstörungsfreie Methode, die auch bei Lambdasonden im Straßenverkehrsbetrieb in situ eingesetzt werden kann, um die Elektrodenalterung zu beurteilen.

- Mit **Cyclovoltammetrie an Festelektrolyt-Elektroden** sind oberhalb von 650 °C der Gesamtelektrodenwiderstand und der Grenzstrom für die Unterscheidung der Elektroden auswertbar, die hydrothermale Alterung hat hierauf jedoch nur geringen Einfluss. Bei real betriebenen Lambdasonden ist der Grenzstrom teilweise deutlich abgesenkt. Bei asymmetrischen Cyclovoltammogrammen ist die Lokalisierung der stärker gealterten Elektrode möglich. Die Sauerstoffspeicher-Effekte bei 450 °C sind geeignet, um verschiedene Feinstrukturen im Neuzustand zu unterscheiden. Nach der Alterung ist der Elektrodenwiderstand jedoch zu hoch, sodass kein Sauerstoffpeak mehr sichtbar ist. Die Cyclovoltammetrie kann zerstörungsfrei eingesetzt werden.
- Aus den Messergebnissen der **Cyclovoltammetrie in wässrigem Elektrolyten** wurde anhand der Form und Fläche der Wasserstoffdesorptionspeaks auf qualitative und (ausreichend große) quantitative Unterschiede der Oberfläche der Elektroden rückgeschlossen. Die bestimmte Fläche korreliert hierbei erstaunlich gut mit der Gesamtoberfläche (Platin- und YSZ-Oberfläche) der Elektrode. Es ist es möglich, gealterte von neuen Elektroden zu unterscheiden. Anhand des Sauerstoffdesorptionspeaks können (beispielsweise mit Silicium) vergiftete Elektroden von neuen unterschieden werden, da sie eine geringere aktive Oberfläche aufweisen. Die Charakterisierung der Platinoberfläche unabhängig von der Durchtrittsreaktion zeigt, dass die mit Impedanzspektroskopie gemessenen Veränderungen durch die Alterung nicht in jedem Fall allein auf die Blockierung der Dreiphasengrenze (und daher längere Diffusionswege auf der Oberfläche, wie von Vonau

beschrieben) zurückzuführen sind.

Bei gealterten potentiometrischen Lambdasonden wurde eine Veränderung der Platin-Oberflächenstruktur, bei gealterten amperometrischen Breitbandsonden eine geringere aktive Oberfläche festgestellt. Die Methode wurde erstmals zur Charakterisierung von Cermet-Elektroden von Lambdasonden eingesetzt. Sie ist mit geringem Mess- und Geräteaufwand durchführbar und dient dazu, Alterungseffekte der Elektrode im Vergleich zu einer neuen Referenzprobe festzustellen.

- Aus **chronoamperometrischen** Messungen wurde die Elektrodenkapazität bestimmt. Die Kapazität verändert sich zwar durch den Betrieb der Elektroden, dies ist jedoch nicht eindeutig einer Änderung der Doppelschichtkapazität in der Feinstruktur zuzuordnen, sondern kann auch von der Widerstandserhöhung herühren. Die Methode ist damit wenig geeignet, um das Alterungsverhalten zu charakterisieren.

Die Aufzeichnung des Pumpstroms zeigt eine Reproduzierbarkeit gleicher Elektroden bei zeitgleicher Messung, allerdings streuen die gemessenen Ströme stark. Ein Einflussfaktor könnten z. B. Gasströmungsverhältnisse im Prüfstand sein. Das Verhalten der Elektroden bei Zugabe und Wegnahme von Wasserdampf und Spannung ist nach wie vor nicht vollständig verstanden. Für die Beschreibung des Alterungsverhaltens kann die Pumpstrom-Aufzeichnung daher nur eine grobe Klassifizierung der Alterungsstabilität liefern, und auch dies nur bei gleichzeitiger Messung.

Bei der Anwendung der genannten Methoden auf realistisch gealterte Lambdasonden aus 1000-stündigem Motorprüfstandsbetrieb sowie aus Straßenverkehrsbetrieb in Automobilen über Lebensdauer wurde festgestellt:

- Potentiometrische Sprungsonden erfahren durch den 1000-stündigen Motorprüfstandsbetrieb unter den hier vorliegenden Bedingungen eine Verbesserung ihrer Messfähigkeit, im Gegensatz zu amperometrischen Breitbandsonden.
- Dennoch können mit den hier vorgestellten Methoden an den Elektroden sowohl von Sprung- als auch von Breitbandsonden sichtbare Veränderungen festgestellt und quantifiziert werden.
- Der Motorprüfstandsbetrieb erzeugt zwar Veränderungen an den Elektroden, im Straßenverkehrsbetrieb können jedoch noch weitere Alterungseffekte auftreten, insbesondere wurden hier teilweise starke Ablagerungen verschiedener Elemente (Mg, P, Fe, Ca, ...) gefunden. Die Veränderungen an Elektroden aus Straßenverkehrsbetrieb sind deutlich stärker als an solchen aus Motorprüfstandsbetrieb und

hydrothormaler Alterung. Dies konnte mit allen angewendeten Methoden festgestellt werden. Neben den genannten zusätzlichen Umwelteinflüssen ist liegt dies auch daran, dass eine deutlich größere Alterungsdauer vorliegt.

Impedanzspektroskopie und Cyclovoltammetrie an Festelektrolyt- und Flüssigelektrolyt-Elektroden sind am besten geeignet um eine Elektrode bezüglich ihres Alterungsverhaltens und aktuellen Zustandes zu charakterisieren. Erstmalig konnte gezeigt werden, dass eine Charakterisierung der Platinoberfläche als Elektrode in wässriger Lösung möglich ist. Das lässt vermuten, dass der geschwindigkeitsbestimmende Elementarprozess bei Normal- und bei Hochtemperaturbetrieb ähnlich ist. Die Interpretation der Ergebnisse der elektrochemischen Messmethoden erfordert allerdings weitreichende Erfahrung mit dem Verhalten von $\text{Pt}, \text{O}_2 | \text{YSZ}$ -Elektroden im Allgemeinen und dem Verhalten konkreter Feinstrukturen und Elektrodenanordnungen im Besonderen.

Mit den vorgestellten Ergebnissen liefert diese Arbeit einen Beitrag zur Aufklärung der Elektrodenprozesse und Alterungsmechanismen von $\text{Pt}, \text{O}_2 | \text{YSZ}$ -Cermetelektroden sowie realen Lambdasonden, und zeigt gleichzeitig bewährte und neue Charakterisierungsmethoden auf.

Realistisch gealterte Lambdasonden zeigten je nach Zustand mit einer, oft aber auch mit verschiedenen Messmethoden Auffälligkeiten. Beispielsweise stellt eine Vormessung in Fettgas bereits einen Zustand her, der auch am Ende des Motorprüfstandsbetriebs ohne Vormessung erreicht wird. Dies wurde sowohl in der Pumpstrom-/Sondenspannungsmessung im laufenden Betrieb als auch in der Cyclovoltammetrie in flüssigem Elektrolyten sichtbar. Ob solche mit verschiedenen Methoden gemessenen Phänomene einen gemeinsamen Ursprung haben, und worauf dieser beruht, kann Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Eine detailliertere Untersuchung der reversiblen Widerstandsänderungen bei Belastung der Elektrode mit Spannung in wasserhaltiger Atmosphäre ist ebenfalls eine interessante Fragestellung. Hierbei könnte untersucht werden, ob die „Anpassung“ der Elektrode an eine kathodische Spannung durch eine Beaufschlagung mit entgegengesetzter (anodischer Spannung) wieder rückgängig gemacht werden kann.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. B. Adler.
Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes.
Chem. Rev., 104(10):4791–4844, 2004.
- [2] A. Mitterdorfer and L. Gauckler.
Identification of the reaction mechanism of the Pt, O₂(g)| yttria-stabilized zirconia system: Part I: General framework, modelling, and structural investigation.
Solid State Ion., 117(3-4):187–202, 1999.
- [3] A. Mitterdorfer and L. Gauckler.
Identification of the reaction mechanism of the Pt, O₂(g)| yttria-stabilized zirconia system: Part II: Model implementation, parameter estimation, and validation.
Solid State Ion., 117(3):203–217, 1999.
- [4] L. Bay and T. Jacobsen.
Dynamics of the YSZ-Pt interface.
Solid State Ion., 93(3):201 – 206, 1997.
- [5] A. K. Opitz, M. Kubicek, S. Huber, T. Huber, G. Holzlechner, H. Hutter, and J. Fleig.
Thin film cathodes in SOFC research: How to identify oxygen reduction pathways?
J. Mater. Res., 28(16):2085–2105, 2013.
- [6] C. Vonau.
Morphologie und Degradation von O₂,Pt|YSZ-Elektrodensystemen.
Dissertation, TU Dresden, 2015.
- [7] S. Badwal and F. Ciacchi.
Microstructure of Pt electrodes and its influence on the oxygen transfer kinetics.
Solid State Ion., 18:1054–1059, 1986.
- [8] N. L. Robertson and J. N. Michaels.
Oxygen exchange on platinum electrodes in zirconia cells: location of electrochemical reaction sites.
J. Electrochem. Soc., 137(1):129–135, 1990.
- [9] A. K. Opitz, A. Lutz, M. Kubicek, F. Kubel, H. Hutter, and J. Fleig.
Investigation of the oxygen exchange mechanism on Pt| yttria stabilized zirconia at intermediate temperatures: Surface path versus bulk path.
Electrochim. acta, 56(27):9727–9740, 2011.
- [10] W. Nernst.
Über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen.

- Z. Elektrochem.*, 2(6):41–43, 1899.
- [11] C. Wagner.
Über den Mechanismus der elektrischen Stromleitung im Nernststift.
Naturwiss., 31(23):265–268, Jun 1943.
- [12] T. Baunach, K. Schanzlin, and L. Diehl.
Überblick - Sauberes Abgas durch Keramiksensoren.
Physik Journal, 5(5):33–40, 2006.
- [13] J. Brettschneider.
Berechnung des Luftverhältnisses λ von Luft-Kraftstoff-Gemischen und des Einflusses von Meßfehlern auf λ^* .
Bosch Technische Berichte, 4:177–186, 1979.
- [14] R. Pischinger, M. Klell, and T. Sams.
Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschine.
Springer-Verlag, 2009.
- [15] P. W. Atkins and J. de Paula.
Physikalische Chemie.
Wiley VCH, Weinheim, 4 edition, 2006.
- [16] J. van Herles and A. McEvoy.
Impedance Characteristics of Platinum Electrodes on Yttria-Stabilized Zirconia.
Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 97(3):470–474, 1993.
- [17] A. Mitterdorfer and L. Gauckler.
Reaction kinetics of the $\text{Pt}, \text{O}_2(\text{g})|\text{c-ZrO}_2$ system: Precursor-mediated adsorption.
Solid State Ion., 120(1):211–225, 1999.
- [18] S. Göll.
Numerische Untersuchungen des Stofftransports und der Signalentstehung in Lambdasonden.
Dissertation, Universität Stuttgart, 2010.
- [19] H. Okamoto, G. Kawamura, and T. Kudo.
Study of oxygen adsorption on platinum through observation of exchange current in a solid electrolyte concentration cell.
Electrochim. Acta, 28(3):379 – 382, 1983.
- [20] M. Verkerk, M. Hammink, and A. Burggraaf.
Oxygen transfer on substituted ZrO_2 , Bi_2O_3 , and CeO_2 electrolytes with platinum electrodes I. Electrode resistance by D-C polarization.
J. Electrochem. Soc., 130(1):70–78, 1983.
- [21] D. H. Parker, M. E. Bartram, and B. E. Koel.
Study of high coverages of atomic oxygen on the Pt (111) surface.
Surf. Sci., 217(3):489–510, 1989.
- [22] C. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, and J. Segner.
A molecular beam study of the adsorption and desorption of oxygen from a Pt (111) surface.
Surf. Sci., 107(1):220–236, 1981.

-
- [23] J. L. Gland, B. A. Sexton, and G. B. Fisher.
Oxygen interactions with the Pt(111) surface.
Surf. Sci., 95(2):587 – 602, 1980.
- [24] D. L. Bashlakov, L. B. F. Juurlink, M. T. M. Koper, and A. I. Yanson.
Subsurface Oxygen on Pt(111) and Its Reactivity for CO Oxidation.
Catal. Lett., 142(1):1–6, Jan 2012.
- [25] C. Falgairiette and G. F6ti.
Oxygen storage in O₂/Pt/YSZ cell.
Catal. Today, 146(3):274–278, 2009.
- [26] H. P6pke, E. Mutoro, C. Rai6, B. Luer6en, M. Amati, M. Abyaneh, L. Gregoratti, and J. Janek.
The role of platinum oxide in the electrode system Pt,(O₂)/yttria-stabilized zirconia.
Electrochim. Acta, 56(28):10668–10675, 2011.
- [27] H. Rotermund, J. Lauterbach, and G. Haas.
The formation of subsurface oxygen on Pt (100).
Appl. Phys. A, 57(6):507–511, 1993.
- [28] L. Velho and R. Bartlett.
Diffusivity and solubility of oxygen in platinum and Pt-Ni alloys.
Metall. Mater. Trans. B, 3(1):65–72, 1972.
- [29] T. Ryll, H. Galinski, L. Schlagenhauf, P. Elser, J. L. Rupp, A. Bieberle-Hutter, and L. J. Gauckler.
Microscopic and Nanoscopic Three-Phase-Boundaries of Platinum Thin-Film Electrodes on YSZ Electrolyte.
Adv. Funct. Mater., 21(3):565–572, 2011.
- [30] B. Butz.
Yttia-doped zirconia as solid electrolyte for fuel-cell applications.
Dissertation, Karlsruher Institut f6r Technologie, 2009.
- [31] I. Gibson, G. Dransfield, and J. Irvine.
Influence of yttria concentration upon electrical properties and susceptibility to ageing of yttria-stabilised zirconias.
J. Eur. Ceram. Soc., 18(6):661–667, 1998.
- [32] D. Strickler and W. Carlson.
Ionic Conductivity of Cubic Solid Solutions in the System CaO—Y₂O₃—ZrO₂.
J. Am. Ceram. Soc., 47(3):122–127, 1964.
- [33] J. Dixon, L. LaGrange, U. Merten, C. Miller, and J. Porter.
Electrical resistivity of stabilized zirconia at elevated temperatures.
J. Electrochem. Soc., 110(4):276–280, 1963.
- [34] J.-H. Park and R. N. Blumenthal.
Electronic Transport in 8 Mole Percent Y₂O₃ – ZrO₂.
J. Electrochem. Soc., 136(10):2867–2876, 1989.
- [35] P. Fabry and M. Kleitz.

- Influence of the metal and the electrolyte composition on the characteristics of the oxygen electrode reaction on solid oxide electrolyte.
J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 57(2):165–177, 1974.
- [36] H. Salmang and H. Scholze.
Keramik.
Springer-Verlag, 7 edition, 2007.
- [37] R. Lewis and R. Gomer.
Adsorption of oxygen on platinum.
Surf. Sci., 12(2):157 – 176, 1968.
- [38] J. Wintterlin, R. Schuster, and G. Ertl.
Existence of a “hot” atom mechanism for the dissociation of O₂ on Pt (111).
Phys. Rev. Lett., 77(1):123, 1996.
- [39] H. Bonzel and R. Ku.
On the kinetics of oxygen adsorption on a Pt(111) surface.
Surf. Sci., 40(1):85 – 101, 1973.
- [40] B. Luerßen.
In situ-mikrospektroskopische Untersuchungen an Pt/YSZ-Elektroden.
Dissertation, Universität Giessen, 2003.
- [41] E. Mutoro, C. Hellwig, B. Luerssen, S. Guenther, W. G. Bessler, and J. Janek.
Electrochemically induced oxygen spillover and diffusion on Pt (111): PEEM imaging and kinetic modelling.
Phys. Chem. Chem. Phys., 13(28):12798–12807, 2011.
- [42] H. Rotermund.
Investigation of dynamic processes in adsorbed layers by photoemission electron microscopy (PEEM).
Surf. Sci., 283(1-3):87–100, 1993.
- [43] R. Radhakrishnan, A. Virkar, and S. Singhal.
Estimation of charge-transfer resistivity of Pt cathode on YSZ electrolyte using patterned electrodes.
J. Electrochem. Soc., 152(5), 2005.
- [44] R. Stumpf, C.-L. Liu, and C. Tracy.
Reduced oxygen diffusion through beryllium doped platinum electrodes.
Appl. Phys. Lett., 75(10):1389–1391, 1999.
- [45] M. De Ridder, R. Van Welzenis, H. Brongersma, and U. Kreissig.
Oxygen exchange and diffusion in the near surface of pure and modified yttria-stabilised zirconia.
Solid State Ion., 158(1):67–77, 2003.
- [46] M. P. Hörlein, A. K. Opitz, and J. Fleig.
On the variability of oxygen exchange kinetics of platinum model electrodes on yttria stabilized zirconia.
Solid State Ion., 247-248:56 – 65, 2013.
- [47] J. L. Hertz, A. Rothschild, and H. L. Tuller.

- Highly enhanced electrochemical performance of silicon-free platinum–yttria stabilized zirconia interfaces.
J. Electroceramics, 22(4):428–435, 2009.
- [48] E. Mutoro, N. Baumann, and J. Janek.
Janus-faced SiO_2 : Activation and passivation in the electrode system platinum/yttria-stabilized zirconia.
J. Phys. Chem. Lett., 1(15):2322–2326, 2010.
- [49] K. E. Wallace, R. G. Hill, J. T. Pembroke, C. J. Brown, and P. V. Hatton.
Influence of sodium oxide content on bioactive glass properties.
J. Mater. Sci. - Mater. Med., 10(12):697–701, 1999.
- [50] H. Okamoto.
The P-Pt (Phosphorus-Platinum) system.
J. Phase Equilib., 11(5):511–513, 1990.
- [51] S. Pizzini, M. Bianchi, P. Colombo, and S. Torchio.
On the influence of the annealing temperature and heavy current treatments on the porous structure of platinum electrodes and on the kinetics of the oxygen reaction at high temperatures.
J. Appl. Electrochem., 3(2):153–159, 1973.
- [52] C. H. Hsu and F. Mansfeld.
Technical note: Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance.
Corrosion, 57(9):747–748, 2001.
- [53] Q.-A. Huang, R. Hui, B. Wang, and J. Zhang.
A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis.
Electrochim. Acta, 52(28):8144–8164, 2007.
- [54] H. Zhu and R. Kee.
Modeling distributed charge-transfer processes in membrane electrode assemblies with mixed-conducting composite electrodes.
ECST, 7(1):1869–1878, 2007.
- [55] A. Momma, Y. Kaga, K. Takano, K. Nozaki, A. Negishi, K. Kato, T. Kato, T. Inagaki, H. Yoshida, K. Hosoi, K. Hoshino, T. Akbay, J. Akikusa, M. Yamada, and N. Chitose.
AC impedance behavior of a practical-size single-cell SOFC under DC current.
Solid State Ion., 174(1):87 – 95, 2004.
- [56] J. Yu, H. Cao, and Y. He.
A new tree structure code for equivalent circuit and evolutionary estimation of parameters.
Chemom. Intell. Lab. Syst., 85(1):27 – 39, 2007.
- [57] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, and A. Compte.
Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes.
Electrochem. Commun., 1(9):429–435, 1999.
- [58] Pt electrode in 10 ml 1 M NaCl + 200 μl 0.1 M $\text{Fe}(\text{CN})_6$ [2 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6$] + 200 μl 0.5 M H_2SO_4 [10 mM H_2SO_4].
Beispieldaten aus Gamry Echem Analyst 7.03.

- [59] J. Wang.
Analytical electrochemistry.
John Wiley & Sons, 2006.
- [60] B. Conway.
Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process.
Prog. Surf. Sci., 49(4):331 – 452, 1995.
- [61] G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M. P. Soriaga, and Y.-S. Park.
Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H_2SO_4 : Reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and Auger electron spectroscopy measurements.
Electrochim. Acta, 49(9-10):1451–1459, 2004.
- [62] M. Peuckert, F. Coenen, and H. Bonzel.
XPS study of the electrochemical surface oxidation of Platinum in N H_2SO_4 acid electrolyte.
Electrochim. Acta, 29(10):1305 – 1314, 1984.
- [63] S. Trasatti and O. Petrii.
Real surface area measurements in electrochemistry.
Pure Appl. Chem., 63(5):711–734, 1991.
- [64] T. Kenjo, Y. Yamakoshi, and K. Wada.
An estimation of the electrode-electrolyte contact area by linear sweep voltammetry in Pt/ ZrO_2 oxygen electrodes.
J. Electrochem. Soc., 140(8):2151–2157, 1993.
- [65] E. Shoemaker, M. Vogt, and F. Dudek.
Cyclic voltammetry applied to an oxygen-ion-conducting solid electrolyte as an active electrocatalytic gas sensor.
Solid state ion., 92(3-4):285–292, 1996.
- [66] A. Jaccoud, G. Foti, R. Wüthrich, H. Jotterand, and C. Comninellis.
Effect of microstructure on the electrochemical behavior of Pt/YSZ electrodes.
Top. Catal., 44(3):409–417, 2007.
- [67] Autoverschrottungen 2014 in Deutschland. Entsorgungsstatistik für das 1. Halbjahr 2014.
<http://www.entsorgung.de/autoverschrottungen-2014.xhtml#>.
abgerufen am 15.04.2018.
- [68] S. Ikeda, O. Sakurai, K. Uematsu, N. Mizutani, and M. Kato.
Electrical conductivity of yttria-stabilized zirconia single crystals.
J. Mater. Sci., 20(12):4593–4600, 1985.
- [69] C. Korte, A. Peters, J. Janek, D. Hesse, and N. Zakharov.
Ionic conductivity and activation energy for oxygen ion transport in superlattices-the semicoherent multilayer system YSZ ($\text{ZrO}_2 + 9.5 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$)/ Y_2O_3 .
Phys. Chem. Chem. Phys., 10:4623–4635, 2008.
- [70] M. Filal, C. Petot, M. Mokchah, C. Chateau, and J. Carpentier.
Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the composite effect.
Solid State Ion., 80(1):27–35, 1995.

- [71] R. Stübner.
Untersuchungen zu den Eigenschaften der Anode der Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC).
Dissertation, TU Dresden, 1969.
- [72] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, and D. Herbstritt.
Materials and technologies for SOFC-components.
J. Eur. Ceram. Soc., 21(10):1805 – 1811, 2001.
- [73] O. Yamamoto.
Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects.
Electrochim. Acta, 45(15):2423 – 2435, 2000.
- [74] J. Mizusaki, K. Amano, S. Yamauchi, and K. Fueki.
Electrode reaction at Pt, O₂(g)/stabilized zirconia interfaces. Part I: Theoretical consideration of reaction model.
Solid State Ion., 22(4):313 – 322, 1987.
- [75] J. Mizusaki, K. Amano, S. Yamauchi, and K. Fueki.
Electrode reaction at Pt, O₂(g)/stabilized zirconia interfaces. Part II: Electrochemical measurements and analysis.
Solid State Ion., 22(4):323 – 330, 1987.
- [76] M. Sillassen, P. Eklund, N. Pryds, and J. Bøttiger.
Effects of dopant concentration and impurities on the conductivity of magnetron-sputtered nanocrystalline yttria-stabilized zirconia.
Solid State Ion., 181(19-20):864–867, 2010.
- [77] W. Baukal.
Über die Kinetik der Alterung eines ZrO₂-Festelektrolyten in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.
Electrochim. Acta, 14(11):1071–1080, 1969.
- [78] J. Baumard and P. Abelard.
Defect structure and transport properties of ZrO₂-based solid electrolytes.
In *Science and technology of zirconia II*. 1983.
- [79] R. A. Ojifinni, N. S. Froemming, J. Gong, M. Pan, T. S. Kim, J. White, G. Henkelman, and C. B. Mullins.
Water-enhanced low-temperature CO oxidation and isotope effects on atomic oxygen-covered Au (111).
J. Am. Chem. Soc., 130(21):6801–6812, 2008.
- [80] H. Huang, X. Ye, H. Huang, L. Zhang, and D. Y. Leung.
Mechanistic study on formaldehyde removal over Pd/TiO₂ catalysts: Oxygen transfer and role of water vapor.
Chem. Eng. J., 230:73 – 79, 2013.
- [81] M. Nakamura, M.-B. Song, and M. Ito.
Hydrogen bonding between a water molecule and electronegative additives (O or Cl-) on a Pt(111) surface.
Chem. Phys. Lett., 320(5):381 – 386, 2000.
- [82] H.-V. Tran, H. A. Doan, B. D. Chandler, and L. C. Grabow.

- Water-assisted oxygen activation during selective oxidation reactions.
Curr. Opin. Chem. Eng., 13:100 – 108, 2016.
- [83] J. Bergeld, B. Kasemo, and D. V. Chakarov.
CO oxidation on Pt (111) promoted by coadsorbed H₂O.
Surf. Sci., 495(3):L815–L820, 2001.
- [84] A. Jaccoud, C. Falgoutte, G. Fóti, and C. Comninellis.
Charge storage in the O₂(g), Pt/YSZ system.
Electrochim. Acta, 52(28):7927–7935, 2007.
- [85] A. Jaccoud, G. Fóti, and C. Comninellis.
Electrochemical investigation of platinum electrode in solid electrolyte cell.
Electrochim. acta, 51(7):1264–1273, 2006.
- [86] K. Saji.
Characteristics of limiting current-type oxygen sensor.
J. Electrochem. Soc., 134(10):2430–2435, 1987.
- [87] P. N. Ross.
Hydrogen chemisorption on Pt single crystal surfaces in acidic solutions.
Surf. Sci., 102(2-3):463–485, 1981.
- [88] W. C. Conner Jr, G. Pajonk, and S. Teichner.
Spillover of sorbed species.
In *Advances in catalysis*, volume 34, pages 1–79. Elsevier, 1986.
- [89] D. Zhan, J. Velmurugan, and M. V. Mirkin.
Adsorption/desorption of hydrogen on Pt nanoelectrodes: Evidence of surface diffusion and spillover.
J. Am. Chem. Soc., 131(41):14756–14760, 2009.
- [90] L. Pauling.
The nature of silicon-oxygen bonds.
Am. Mineral., 65:321–323, 1980.
- [91] M. Matsumiya, W. Shin, F. Qiu, N. Izu, I. Matsubara, and N. Murayama.
Poisoning of platinum thin film catalyst by hexamethyldisiloxane (HMDS) for thermoelectric hydrogen gas sensor.
Sens. Actuators, B, 96(3):516–522, 2003.
- [92] C. Zinola and C. Bello.
Crystallographic rearrangement of platinum induced by square wave potentials.
J. Colloid Interface Sci., 258(2):259 – 265, 2003.
- [93] Y.-Y. Li, H.-G. Liao, L. Rao, Y.-X. Jiang, R. Huang, B.-W. Zhang, C.-L. He, N. Tian, and S.-G. Sun.
Shape evolution of platinum nanocrystals by electrochemistry.
Electrochim. Acta, 140:345–351, 2014.
- [94] N. Marković, N. Marinković, and R. Adžić.
Electrosorption of hydrogen and sulphuric acid anions on single-crystal platinum stepped surfaces: Part I. The [110] zone.
J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 241(1-2):309–328, 1988.

-
- [95] T. Kenjo and K. Tsukamoto.
Exchange current densities of Pt/YSZ oxygen electrodes as a function of yttria content in YSZ electrolyte.
Proceedings of the Fifth International Symposium of Solid Oxide Fuel Cell, pages 431–40, 1997.
- [96] N. L. Robertson and J. N. Michaels.
Double layer capacitance of porous platinum electrodes in zirconia electrochemical cells.
J. Electrochem. Soc., 138(5):1494–1499, 1991.
- [97] Emerson Process Management: Conductance data of commonly used chemicals.
http://www2.emersonprocess.com/siteadmincenter/pm%20Rosemount%20Analytical%20Documents/LIQ_MAN_6039_Conductance_Data_Commonly_Used_Chemicals.pdf.
2010.

TABELLENVERZEICHNIS

2.1	Aktivierungsenergien von Elektrodenprozessen (aus [6]).	13
3.1	Verwendete Rohstoffe für die Modellelektroden	22
3.2	Zusammensetzung des Feststoffanteils der Modellelektroden.	23
3.3	Elektroden der Sprung- und Breitbandsonden.	23
3.4	Sprungsonden aus Straßenverkehrsbetrieb.	25
4.1	Oberflächen aus der Quantitativen Gefügeanalyse (QGA, Kap. 4.1.1) im Vergleich zur Integration des Wasserstoffdesorptionspeaks. Angegeben sind dimensionslose Faktoren, wobei 1 der gesinterten Druckfläche der Elektrode von 12.8 mm ² entspricht.	72
5.1	Übersicht über die in Kap. 4 verwendeten Methoden und Bewertung der Aussagekraft über Feinstruktur und Alterungszustand.	90
6.1	Zusammensetzung der Gasmischungen in % für die Messung des dynamischen Regelverhaltens.	96
6.2	Statische und dynamische Kennwerte von Sprungsonden aus dem Straßenverkehrsbetrieb. Werte, die außerhalb des Normbereichs liegen, sind fett gedruckt.	100

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

2.1	Explosionszeichnungen a der Sprungsonde LSF 4.2 und b der Breitbandsonde LSU 4.9.	6
2.2	a Kathodische und anodische Austauschstromdichte bei einer durchtrittskontrollierten Elektrodenreaktion nach der Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 2.7). b Erreichen eines Grenzstroms bei einer Diffusionsüberspannung nach Gl. 2.10. [Eigene Darstellung]	8
2.3	Transportprozesse an einer O ₂ ,Pt YSZ-Elektrode. A Gasphasendiffusion B dissoziative Adsorption C Oberflächen- oder Korngrenzendiffusion D Ladungsdurchtritt E Ionenleitung. [Eigene Darstellung]	10
2.4	a Ideale O ₂ , Pt YSZ-Elektrode b Mögliche Degradationserscheinungen. [Eigene Darstellung]	14
2.5	a Nyquist-Plot von Impedanzen mit zugehörigem Ersatzschaltkreis. Das zweite RC-Glied enthält ein Konstantphasenelement (CPE). Für $p_{CPE} = 1$ entspricht dieses einem Kondensator. b Bode-Plot desselben Schaltkreises mit Phasenverschiebung ϕ und Betrag der Impedanz $ Z $. [Eigene Darstellung, basierend auf Vonau [6]]	16
2.6	a Beispiel für die reversible Reduktion und Oxidation einer Spezies im Cyclovoltammogramm (schwarz) sowie eine irreversible Reaktion (rot). [Eigene Darstellung, basierend auf Daten aus [58]] b Cyclovoltammogramm („Deckschichtdiagramm“) einer Platinelektrode in 0.5 M H ₂ SO ₄ . [Eigene Darstellung]	17
3.1	Die Modellelektroden bestehen aus der symmetrisch angeordneten Arbeits- und Gegenelektrode und einer kleineren Referenzelektrode. Die elektrischen Zuleitungen sind durch eine ca. 30 µm dicke, transparente Aluminiumoxidschicht (dargestellt in blau) vom Festelektrolyten isoliert. . . .	22
3.2	Anschluss der Modellelektroden an die Ausgänge des Potentiostaten (AE: Arbeitselektrode, GE: Gegenelektrode, RE: Referenzelektrode). Die Impedanz des gesamten Aufbaus wird mit der Zweipunkt-Kontaktierung gemessen (links). Mit der Dreipunkt-Kontaktierung wird eine der Elektroden allein analysiert (rechts).	27
3.3	Experimenteller Aufbau zur Messung von Cyclovoltammogrammen der Cermet-Elektroden (Arbeitselektrode, AE) mit 0.5 mol l ⁻¹ H ₂ SO ₄ als Elektrolyten. Als Gegenelektrode (GE) dient ein Platinblech, als Referenzelektrode (RE) eine Ag AgCl, KCl(ges.)-Elektrode.	30

3.4	Betriebsbedingungen während eines einstündigen Zyklus des Motorprüfstandsbetriebs.	31
4.1	Gefügerekonstruktion der Cermet-Elektroden. Die drei Phasen sind Poren (schwarz), YSZ (grau) und Platin (weiß).	35
4.2	a Quantitative Gefügeanalyse der verwendeten Elektroden aus REM-Bilderstapeln. Balken stellen die Grenzflächen dar, die Rauten die Dreiphasengrenzlänge. b Nicht angebundene Phasenanteile in den untersuchten Cermet-Elektroden.	36
4.3	Materialkontrastbilder (Rückstreuielektronen) der Elektroden „Nano“ (oben) und „Mikro“ (unten). Von links nach rechts: Neuzustand, hydrothermal gealtert, mit Siloxan gealtert.	36
4.4	Topographiekontrastbilder (Sekundärelektronen, Inlens-Detektor) der Elektroden „Nano“ (oben) und „Mikro“ (unten). Von links nach rechts: Neuzustand, hydrothermal gealtert, mit Siloxan gealtert.	37
4.5	Kathodolumineszenzbilder (RBSD-Detektor) der Elektroden „Nano“ (oben) und „Mikro“ (unten). Von links nach rechts: Neuzustand, hydrothermal gealtert, mit Siloxan gealtert.	37
4.6	Verwendeter Ersatzschaltkreis nach Vonau [6] zur Interpretation der Impedanzspektren. Beginnend bei hohen Frequenzen wurden die beobachteten Elektrodenprozesse interpretiert als 1 Ionischer Transport von Sauerstoffionen im YSZ-Elektrolyten, getrennt nach Korn- (G = Grain) und Korngrenzanteil (GB = Grain Boundary) 2 Ladungsdurchtritt (CT = Charge Transfer) 3 Adsorption und Diffusion von Sauerstoff auf Platin (S = Surface).	39
4.7	Typische Impedanzspektren über einen weiten Temperaturbereich. Bei Temperaturen unter 650 °C sind außer den Elektrodenprozessen auch Transportprozesse im YSZ-Elektrolyten messbar (hochfrequenter Halbkreis im Nyquistplot). Die Zahlen im Nyquistplot geben den Logarithmus der Frequenz in Hz an (Zweipunktmessung, $p(\text{O}_2) = 0.2 \text{ bar}$) . . .	40
4.8	Abhängigkeit der Widerstände aller Elektrodenprozesse von der Temperatur (Zweipunkt-EIS, $p(\text{O}_2) = 0.2 \text{ bar}$, Nano-Elektrode).	41
4.9	Die Impedanzmessung bei Dreipunkt-Kontaktierung je einer der Elektroden gegen die Referenzelektrode (blau), deren Summe (grün), und die Impedanzmessung bei Zweipunkt-Kontaktierung der beiden Elektroden (690 °C, $p(\text{O}_2) = 10^{-4} \text{ bar}$). Signifikante Abweichungen treten lediglich im hochfrequenten Teil auf. Zur Kontaktierung s. Abb. 3.2.	41
4.10	Abhängigkeit der Elektrodenwiderstände von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck: Der Adsorptions-/Oberflächendiffusionswiderstand (hellblau) besitzt ein Minimum, das sich mit der Temperatur verschiebt, der Durchtrittswiderstand (dunkelblau) ist nur wenig von $p(\text{O}_2)$ abhängig. (Zweipunkt-EIS, neue Elektrode „Nano-A“).	43
4.11	Aktivierungsenergien der Elektrodenprozesse vor und nach hydrothormaler Alterung. Die Aktivierungsenergie des niederfrequenten Adsorptions-/Diffusionswiderstands R_S ist stark vom Sauerstoffpartialdruck abhängig, die des Durchtrittswiderstands R_{CT} jedoch nur wenig (Dreipunkt-EIS, Elektrode „Nano-A“). Literaturwerte aus [43].	43

4.12	Neue Nano-Elektrode, Dreipunkt-EIS: a Verschiebung des Maximums des reziproken Elektrodenwiderstands mit der Temperatur. b Bestimmung der Adsorptionsenthalpie.	44
4.13	Hydrothermal gealterte Nano-Elektrode, Dreipunkt-EIS a Verschiebung des des Maximums des reziproken Elektrodenwiderstands mit der Temperatur. b Bestimmung der Adsorptionsenthalpie.	45
4.14	Abhängigkeit des reziproken Elektrodenwiderstands vom Sauerstoffpartialdruck (Zweipunktmessung, d.h. beide Elektroden). Aus der Steigung n lassen sich Rückschlüsse auf die Reaktionsordnung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ziehen.	45
4.15	Alternativer Ersatzschaltkreis nach Bisquert [57].	46
4.16	Widerstände R_{YSZ} und R_{CT} , deren Aktivierungsenergien, sowie Doppelschichtkapazität C_{Pt-YSZ} bei Verwendung des Bisquert-Modells. . .	47
4.17	a Der Widerstand R_S sinkt mit erhöhtem Sauerstoffpartialdruck (leere Symbole) und mit der Zugabe von Wasser (gefüllte Symbole, Wasserdampfpartialdruck siehe obere Achse). b Auf R_{CT} hat die veränderte Atmosphäre keinen Einfluss. (EIS bei 690 °C, Nano-Elektrode.)	49
4.18	a Bei angelegtem kathodischem Bias (−100 mV) ist der Durchtrittswiderstand leicht erhöht, unabhängig von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck. b Der Diffusionswiderstand wird durch die kathodische Spannung nur erhöht, wenn ein hoher Sauerstoffpartialdruck und eine niedrige Temperatur vorliegen.	50
4.19	a Während der Alterung aufgenommene Impedanzspektren (ohne DC-Spannung) zeigen, dass sich der niederfrequente Widerstand der Adsorption/Oberflächendiffusion erhöht. b Der Durchtrittswiderstand erhöht sich sofort zu Beginn der Messungen in Wasserdampf und bleibt danach sowohl während der Alterung als auch bei der darauffolgenden Messung ohne Wasserdampf gleich. Die angegebenen Zahlen sind Zehnerlogarithmen der Frequenz.	52
4.20	Reversibilität der beiden Elektrodenwiderstände a R_{CT} und b R_S in Impedanzmessungen bei 690 °C und 10^{-4} bar O_2 . Je eine Probe wurde vor und nach der Alterung einer Charakterisierung (Cyclovoltammetrie, CV) unterzogen (gefüllte Symbole), die andere nicht (leere Symbole). .	53
4.21	a Verlauf des Pumpstroms während einer Alterung in wechselnder trockener und feuchter Atmosphäre (blau hinterlegte Bereiche, $p(H_2O) = 0.1$ bar). $U_{Bias} = -0.3$ V, $T = 690$ °C, $p(O_2) = 10^{-4}$ bar. Grüne Pfeile zeigen die Zeitpunkte der Impedanzmessungen. b Zwischenmessungen mit Impedanzspektroskopie in trockener Atmosphäre ($T = 690$ °C, $p(O_2) = 10^{-4}$ bar). Erst nach der Alterung in feuchter Atmosphäre steigen die Elektrodenwiderstände deutlich an.	54
4.22	Elektrodenwiderstände unterschiedlicher Elektroden bei Variation von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck.	55
4.23	Vergleich der Widerstände neuer und gealterter Elektroden. Die Alterungseffekte sind nicht bei allen Umgebungsbedingungen gleich stark sichtbar.	56

4.24	Entwicklung der Elektrodenwiderstände a R_{CT} und b R_S während einer viertägigen hydrothermalen Alterung mit Zwischenmessung nach zwei Tagen. Die Impedanzspektren wurden in trockener Atmosphäre aufgenommen (Dreipunkt-Messung, 690 °C, 10^{-4} bar O_2 , Elektrode Nano-C).	57
4.25	Einfluss der Parameter Haltezeit, Haltepotential und Scanrate auf das Auftreten zweier Peaks im kathodischen $I(U)$ -Scan (Nano-B, 450 °C, 0.2 bar O_2).	61
4.26	Kathodischer Scan nach unterschiedlicher Haltezeit t_H bei 100 mV. Vergleich von Nano-Elektroden unterschiedlicher Feinstruktur (450 °C, 0.2 bar O_2).	62
4.27	Zusammenhang zwischen a der Höhe des ersten Peaks $I_{max,2}$ b der Höhe des zweiten Peaks $I_{max,1}$ c dem Verhältnis der Peakströme $I_{max,1}:I_{max,2}$ und der Feinstruktur. Die Größen der Grenzflächen sind jeweils auf der linken Achse, die Dreiphasengrenzlänge auf der rechten Achse aufgetragen (Daten aus Quant. Gefügeanalyse).	63
4.28	a Vergleich der kathodischen Scans vor und nach einer hydrothermalen Alterung (Haltezeit $t_H = 10$ min bei $U_{Start} = 0.2$ V, $v_{Scan} = 10$ mV s $^{-1}$) b Impedanzspektrum vor und nach Alterung (Mikro-Elektrode, $T = 690$ °C, $p(O_2) = 10^{-4}$ bar).	64
4.29	Bei geringem Sauerstoffpartialdruck ($p(O_2) = 10^{-4}$ bar) tritt bei cyclovoltammetrischen Messungen ein Grenzstrom auf.	64
4.30	Widerstand R_0 der Nanoelektrode, berechnet aus der Steigung im Nullpunkt des Cyclovoltammogramms. Vor der Alterung (gefüllte Symbole) und danach (leere Symbole)	65
4.31	Der Grenzstrom ist linear vom Sauerstoffpartialdruck abhängig.	66
4.32	Vergleich der gemessenen Grenzströme der Nanoelektrode mit theoretisch berechneten Werten für den Fall der Knudsen- und Gasphasendiffusion (Gl. 2.12 mit aus der quantitativen Gefügeanalyse abgeschätzten Parametern $d = 0.625$ µm, $l = 1.69 \cdot 10^{-5}$ µm, ca. 7.46 Mio. Porenkanäle).	66
4.33	Grenzstrom der Nanoelektrode in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck vor (gefüllte Symbole) und nach der Alterung (leere Symbole). Auftragungen und Fits für den Fall, dass a die Gasphasendiffusion b die Knudsendiffusion c die thermisch aktivierte Oberflächendiffusion den Grenzstrom verursachen.	67
4.34	Aktivierungsenergie des Grenzstroms der Mikro- und Nanoelektrode.	68
4.35	Aktivierungsenergie des Gleichstromwiderstands R_0 in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks für die Mikro- und Nanoelektrode.	69
4.36	Aktivierungsenergien der Mikroelektrode bei $T > 650$ °C. R_{CT} , R_S aus Impedanzspektren, R_0 und I_{Grenz} aus Cyclovoltammogramm bestimmt.	69
4.37	Beispiel eines Deckschichtdiagramms der Nanoelektrode in 0.5 M H_2SO_4	71
4.38	Integration der Wasserstoffpeaks. Es wurden mehrere Messdaten mit unterschiedlichen positiven Umkehrpotentialen aufgenommen, die jedoch nur den Sauerstoffpeak, nicht die Wasserstoffpeaks beeinflussen.	73
4.39	Peakstrom des Sauerstoffdesorptionspeaks von Mikro- und Nanoelektrode in Abhängigkeit des anodischen Umkehrpotentials.	74
4.40	Impedanzspektren von neuen und Siliciumvergifteten Mikroelektroden (oben) und Nanoelektroden (unten) bei $T = 690$ °C und $p(O_2) = 10^{-4}$ bar.	76

4.41	Deckschichtdiagramme von Platinelektroden im Neuzustand sowie a mit reduzierten und b mit Silicium vergifteten Elektroden.	78
4.42	Deckschichtdiagramme von Platinelektroden im Neuzustand sowie hydrothermal gealterten Elektroden. Bei der Elektrode mit deutlich erhöhtem Stromfluss ist vermutlich das Zirkoniumdioxid reduziert worden.	78
4.43	Verlauf des Ladestroms bei einem Spannungssprung von +100 mV auf -100 mV a bei 10^{-5} bar O_2 und b bei 0.2 bar O_2 in der Atmosphäre (Elektrode Nano-B).	81
4.44	Kapazität einer a neuen und b gealterten Elektrode, berechnet aus der Aufladung der Doppelschichtkapazität bei einem Spannungssprung (Elektrode Nano-B). Im Bereich hoher Temperaturen und niedriger Sauerstoffpartialdrücke liegen keine Messdaten vor.	81
4.45	Kapazitäten verschiedener Modellelektroden vor (opake Balken) und nach (transparente Balken) hydrothermalen Alterung. Es sind die Kapazitäten an drei verschiedenen Betriebspunkten abgebildet.	82
4.46	Der Verlauf des Pumpstroms während der Alterung ist für Elektroden mit gleicher Feinstruktur ähnlich.	83
4.47	Während der hydrothermalen Alterung nimmt der Widerstand des Sensorelements zu. Zwischenmessungen verursachen eine kurzfristige Erholung. Die gesamte prozentuale Widerstandserhöhung ist angegeben, die reversible Erholung steht in Klammern.	84
4.48	Regeneration des Pumpstroms der Elektrode Nano-B durch Pausen ohne Zwischenmessungen. a Die Variation der Pausenlänge verändert die Form des Pumpstromverlaufs. b Bei konstanter Pausenlänge von 50 s bleibt die Form der Pumpstromkurve über die Dauer der Alterung gleich. c Dasselbe gilt für eine Alterung in Synthetischem Fettgas (SFG), Pausenlänge 1 s.	85
4.49	Auswertung der Erholung des Pumpstroms der Elektroden nach den Zwischenmessungen. a Halbwertszeiten des Regenerationseffektes b Stromamplituden des Regenerationseffektes am Beispiel zweier Elektroden.	86
4.50	Pumpstromverlauf während der hydrothermalen Alterung. Nach zwei Tagen fand eine Zwischenmessung der Impedanz statt (Abb. 4.51).	86
4.51	Dreipunkt-Impedanzmessungen vor der hydrothermalen Alterung, nach zwei und nach vier Tagen (690 °C, 10^{-4} bar O_2). Der R_{CT} nimmt nur anfänglich zu, später bleibt er konstant. a Nano b Nano-A c Nano-B d Nano-C.	87
6.1	Theoretischer Verlauf der statischen Lambda-Kennlinie (schwarz) bei den am Prüfstand eingestellten Gasgemischen. Da der Sprung tatsächlich im leicht mageren Gas auftritt (s. Abb. 6.2), liegen dort mehr Messpunkte vor. Bei Messung der Spannung mit dem Sauerstoffanalysator (blau) findet der Sprung zwar nahe bei $\lambda = 1$ statt, die Fettgase werden jedoch nicht schnell genug umgesetzt. λ berechnet aus dem Gasgemisch nach Pischinger [14].	94
6.2	Verlauf der statischen a Lambda-Kennlinie der Sprungsonden b Pumpstrom-Kennlinie der Breitbandsonden vor und nach dem Motorprüfstandsbetrieb (MPB).	95

6.3	Lambda-Kennlinien von Sprungsonden aus dem Straßenverkehrsbetrieb.	96
6.4	Messung der Reaktion von a Sprungsonden b Breitbandsonden vor und nach Motorprüfstandsbetrieb (MPB) auf vorgegebene Fett-Mager-Gaswechsel im 0.5 Hz-Takt.	97
6.5	Selbstregelung von a Sprungsonden b Breitbandsonden vor und nach Motorprüfstandsbetrieb (MPB) mit dem Ziel ein $\lambda = 1$ -Gemisch einzustellen.	98
6.6	Messung der Reaktion von Sprungsonden aus dem Straßenverkehrsbetrieb auf vorgegebene Fett-Mager-Gaswechsel im 0.5 Hz-Takt.	99
6.7	Selbstregelung von Sprungsonden aus dem Straßenverkehrsbetrieb mit dem Ziel ein $\lambda = 1$ -Gemisch einzustellen.	99
6.8	REM-Aufnahmen der a Außenelektrode und b Referenzelektrode einer Sprungsonde nach Motorprüfstandsbetrieb. Es sind keine Auffälligkeiten zu sehen.	101
6.9	REM-Aufnahmen der a Außenelektrode und b Innenelektrode einer Breitbandsonde nach Motorprüfstandsbetrieb. An der Platin/YSZ-Grenzfläche hat sich der Kontakt der Phasen verschlechtert. Aufsicht auf die Innenelektrode c einer neuen und d einer im Motorprüfstand betriebenen Breitbandsonde. Die Belegung der Platinoberfläche hat sich zurückgebildet.	101
6.10	REM-Aufnahmen der a Außenelektrode und b Referenzelektrode der Sprungsonde Nr. 1 nach Straßenverkehrsbetrieb. c Auf der Schutzschicht hat sich eine bis zu 1 μm dicke Ablagerung gebildet. d Zusammensetzung der Ablagerungen mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX).	103
6.11	REM-Aufnahmen der a Außenelektrode und b Referenzelektrode der Sprungsonde Nr. 4 nach Straßenverkehrsbetrieb. c Auf der Schutzschicht hat sich eine ca. 5 μm dicke Ablagerung gebildet. d Zusammensetzung der Ablagerungen mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX).	104
6.12	Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Widerstände einer Sprungsonde vor und nach Motorprüfstandsbetrieb (MPB) a Nyquistplots der Impedanz b Arrhenius-Auftragung der Elektrodenwiderstände c Aktivierungsenergien.	106
6.13	Aktivierungsenergien für Elektrodenwiderstände einer Sprungsonde nach Motorprüfstandsbetrieb (MPB) für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke.	107
6.14	Aktivierungsenergien für die Widerstände der Sprungsonden aus Straßenverkehrsbetrieb in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck a Sonde Nr.1 b Sonde Nr.2 c Sonde Nr. 3 d Sonde Nr. 4.	110
6.15	Die Sonde Nr. 4 aus Straßenverkehrsbetrieb zeigt einen Knick bei ca. 700 °C in der Arrheniusauftragung des Oberflächenwiderstands R_S	111
6.16	Elektrodenwiderstände der Sonden aus Straßenverkehrsbetrieb a Durchtrittswiderstand R_{CT} b Oberflächenwiderstand R_S	111

6.17	Aktivierungsenergien für die Widerstände R_{CT} (grün) und R_S (magenta) von im Rohrofen vermessenen Sensorelementen vor und nach Motorprüfstandsbetrieb für verschiedene Spannungen U_{DC} während der Impedanzmessung. Sprungsonde a 10^{-5} bar O_2 b 0.2 bar O_2 , Breitbandsonde c 10^{-5} bar O_2 d 0.2 bar O_2 . Die Aktivierungsenergie für den Gesamtelektrodenwiderstand $R_S + R_{CT}$ ist nicht abgebildet, da sie im Wesentlichen mit der von R_S übereinstimmt.	114
6.18	Vergleich der Aktivierungsenergien von Sonden vor und nach dem Motorprüfstandsbetrieb (MPB) mit Sonden aus Straßenverkehrsbetrieb bei a 10^{-5} bar O_2 und b 0.2 bar O_2 . Die Aktivierungsenergie für den Gesamtelektrodenwiderstand $R_S + R_{CT}$ ist nicht abgebildet, da sie im Wesentlichen mit der von R_S übereinstimmt.	115
6.19	Aktivierungsenergien der Elektrodenwiderstände von Sprungsonden aus dem Straßenverkehrsbetrieb a Durchtrittswiderstand R_{CT} und b Oberflächenwiderstand R_S jeweils bei 10^{-5} bar O_2 und 0.2 bar O_2	116
6.20	Cyclovoltammogramme der a Sprungsonden und b Breitbandsonden bei $p(O_2) = 0.2$ bar vor und nach dem Motorprüfstandsbetrieb.	118
6.21	Cyclovoltammogramme der a Sprungsonden und b Breitbandsonden mit Variation der Scanrate bei $p(O_2) = 0.2$ bar und $T = 800^\circ C$ vor und nach dem Motorprüfstandsbetrieb.	118
6.22	Cyclovoltammogramme der Sonden aus Straßenverkehrsbetrieb bei einem Sauerstoffpartialdruck von a $p(O_2) = 10^{-4}$ bar und b $p(O_2) = 0.2$ bar.	120
6.23	Beispielhafte Bestimmung der Aktivierungsenergie des Grenzstroms für die Sonden aus Straßenverkehrsbetrieb. Aus den Cyclovoltammogrammen von a Sonde Nr. 1 und b Sonde Nr. 3 wurden die Grenzströme bei $U = \pm 0.5$ V bestimmt und als Arrheniusplot aufgetragen. Hier ist der Grenzstrom der Außenelektrode gezeigt (c und d).	121
6.24	Vergleich der Sonden aus Straßenverkehrsbetrieb: Aktivierungsenergie für den Grenzstrom a der Außenelektrode und b der Referenzelektrode.	121
6.25	a Deckschichtdiagramme von sechs neuen und drei im Motorprüfstandsbetrieb (MPB) betriebenen Sprungsonden (Außenelektrode). b Peakfläche des Sauerstoffpeaks (rot) und der Wasserstoffpeaks (schwarz) der Elektroden.	124
6.26	a Deckschichtdiagramme von fünf neuen und vier im Motorprüfstandsbetrieb (MPB) betriebenen Breitbandsonden (Außenelektrode). Die ersten drei neuen sowie die betriebenen Sensorelemente wurden einer Vorbehandlung unterzogen. b Peakfläche des Sauerstoffpeaks (rot) und der Wasserstoffpeaks (schwarz) der Elektroden.	125
6.27	Deckschichtdiagramme der Elektroden von neuen und im Motorprüfstandsbetrieb (MPB) betriebenen Lambdasonden. a Außenelektrode Sprungsonde b Außenelektrode Breitbandsonde c Innenelektrode Breitbandsonde.	127
6.28	Verlauf des Stroms bei einem Spannungssprung $\Delta U = 100$ mV bei neuen und im Motorprüfstand betriebenen Lambdasonden. a & b Sprungsonde c & d Breitbandsonde	129
6.29	Integrierte Kapazität aus Chronoamperometrie-Messungen vor und nach Motorprüfstandsbetrieb (MPB) für a Sprungsonde und b Breitbandsonde.	130

- 6.30 Aufzeichnung der Sondensignale im ersten und letzten Zyklus des Prüfstandsbetriebs: a Sprungsonden b Breitbandsonden jeweils ohne und mit Vormessung in Fettgas. Umgebungsbedingungen in den drei Betriebsphasen wie in Kap. 3.2.5 beschrieben. 132

DANKSAGUNG

Prof. Ulrich Guth für die Übernahme der Betreuung meiner Arbeit, die Hinweise zur Auswahl möglicher Experimente und Fragestellungen und seine zuversichtliche Art.

Meiner fachlichen Betreuerin Corinna Vonau für die Weitergabe ihres Wissens und Vermittlung von weiteren Ansprechpartnern zu einfach jedem Thema, für die fachlichen Diskussionen und für die motivierenden Worte und kleinen Aufmerksamkeiten.

Peter Gärtner für sein Interesse an meiner Arbeit, die strategische Beratung, die Wartung des Rohofenprüfstandes und seine schönen Grillfeste.

Götz Reinhardt für die fachlichen Diskussionen und die sowohl theoretischen Betrachtungen als auch seine praktischen Erfahrungen aus vielen Jahren in der Lambdasondenentwicklung, die er mit mir geteilt hat.

Jens Ebel für seine strukturierte und hilfreiche Laborarbeit und Auswertung.

Allen weiteren Kolleginnen und Kollegen aus der Abgassensorik, die mich in kleinen und größeren Fragen beraten, Messungen durchgeführt und handwerkliches Wissen vermittelt haben. Meinen Doktoranden-Kolleginnen und -Kollegen, besonders Sabrina Binnig, für gute Gespräche und die Erkenntnis, dass man mit seinen Problemen nie alleine dasteht. Sonne, Wind und Regen, die mich auf dem Weg zwischen Labor und Büro begleitet haben, und die mein Leben erfrischen und erhellen.

Allen meinen Freundinnen und Freunden für ermunternde Worte und dafür, dass Ihr mir nie das Gefühl gebt, irgendwelche Erwartungen erfüllen zu müssen.

Meinen Eltern dafür, dass ich sein darf, und meinem Bruder Severin dafür, dass es ihn gibt. Danke für Eure Unterstützung und Eurer Verständnis, und dafür, dass Ihr meine Entscheidungen akzeptiert.

ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Die Dissertation wurde bei der Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart-Feuerbach, unter Betreuung von Prof. Dr. Ulrich Guth angefertigt. Es haben keine früheren Promotionsverfahren stattgefunden. Die Promotionsordnung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der TU Dresden vom 23. Februar 2011 wird anerkannt.

Stuttgart, den 16. April 2019

(Elke Flegel)

